

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Daniela da Silveira Leite

**SEPARAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE COBRE E COBALTO
PROVENIENTES DE BATERIAS ÍON-LÍTIO EMPREGANDO
SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ICEx/DQ.1.098^a

D.599^a

Daniela da Silveira Leite

**SEPARAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DE COBRE E COBALTO
PROVENIENTES DE BATERIAS ÍON-LÍTIO EMPREGANDO
SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2015

L533s Leite, Daniela da Silveira
2015 Separação hidrometalúrgica de cobre e cobalto
D provenientes de baterias íon-lítio empregando sistemas
aquosos bifásicos [manuscrito] / Daniela da Silveira
Leite. 2015.

[xvi], 80 f. : il.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Cobre - Teses 3.
Cobalto - Teses 4. Pilhas e baterias - Teses 5.
Hidrometalurgia - Teses I. Rodrigues, Guilherme Dias,
Orientador II. Título.

CDU 043

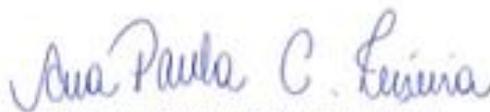


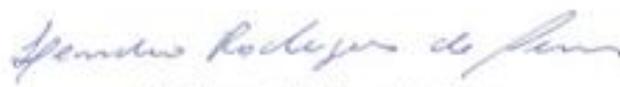
"Separação Hidrometalúrgica de Cobre e Cobalto Provenientes de Baterias ion-Lítio empregando Sistemas Aquosos Bifásicos"

Daniela da Silveira Leite

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Orientador
UFMG


Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG


Prof. Leandro Rodrigues de Lemos
UFVJM

Belo Horizonte, 29 de julho de 2015.

*"Tente
E não diga que a vitória está
perdida
Se é de batalhas que se vive
a vida
Tente outra vez"
Raul Seixas*

Agradecimentos

À Universidade Federal de Minas Gerais, pela acolhida como estudante desde 2008.

À Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos os funcionários e professores do Departamento de Química, por me atenderem sempre que precisei.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

Aos colegas do LaSAV (Laboratório de Soluções Analíticas Verdes), Gabi, Leandro, Clara, Betânia, Letieri, Roberta, Douglas, Luciana, Rodrigo, Alberto, Hellen pela ótima companhia durante o trabalho, pela acolhida e pela amizade. Em especial, gostaria de agradecer ao Pablito por ter me ensinado a trabalhar no lab e por ter trabalhado tanto para a realização deste trabalho. Blackwolf, sem você este trabalho não teria rendido tantos resultados, muito obrigada!

Aos demais membros do Lab 214, Mari, Leandro, Gambá, Karen e Kele por serem ótimas companhias e por terem se tornado amigos!

Ao Prof. Leandro de Lemos (UFVJM) pelos ensaios de *stripping*.

Ao Prof. Guilherme Rodrigues pela ótima orientação, pela presença e por ter me ensinado tudo o que sei sobre SAB. Além disso, gostaria de agradecer por ter se tornado um grande amigo e a quem nunca tive receio de perguntar nada (seja pessoalmente, via email ou whatsapp), por mais banal que fosse a minha dúvida. Muito obrigada! Você é um grande profissional e espero ser igual a você quando crescer.

À Rafa, minha grande amiga, minha irmã, que está comigo desde o ensino fundamental. Tchuca, muito obrigada pela amizade, companheirismo, pela ajuda nos estudos, pela sinceridade. Você é uma grande Química e faz parte da minha história e do que eu sou!

À Anne, minha amora e meu porto seguro, que sempre me dá os melhores conselhos e os melhores abraços.

À Naty, por se manter presente mesmo morando naquela cidade cinza. Pucca, o caderno de adesivos fez toda a diferença na minha pesquisa!

Aos Cefetinhos, Carla e Alisson, por serem grandes amigos e ótimas companhias. Vocês são meus tchuchucos!

Ao Thiago e ao Bruno, por ajudarem a tornar meus dias mais alegres.

Ao Rapha e Wev, meus irmãos do coração, que me acompanham há tantos anos.

As minhas gatinhas Dani, Carol e Barbs, por terem se tornado grandes amigas e grandes companheiras.

À Fabiana e ao Gabriel, que estão na luta comigo desde a graduação, muito obrigada pela ajuda nos estudos, pela companhia e pela amizade!

À Meg, meu amorzão, por sempre me receber com tanto carinho.

Ao meu irmão, Tiago, por ser uma ótima companhia, um grande irmão e por ser tão presente em minha vida. Te amo, Príncipe Lindo!

Aos meus pais, Raimundo e Geralda, meus grandes amores, meus pilares. Vocês são a parte mais importante da minha vida, obrigada por terem feito o que podiam pra que eu pudesse ser quem eu sou. Amo vocês!

Sumário

Agradecimentos	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xii
Símbolos e Abreviaturas.....	xiii
Resumo	xv
Abstract.....	xvi
1. Introdução.....	1
1.1. Baterias íon-lítio	2
1.2. Produção e Mercado de Cobre e Cobalto	15
1.3. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB).....	17
1.3.1. SAB: Um Breve Histórico.....	18
1.3.2. SAB: Fundamentos e Propriedades de Equilíbrio	19
1.3.3. SAB formados por Copolímeros Tribloco	23
1.3.4. Sistemas Aquosos bifásicos aplicados à extração de metais	26
1.3.4.1. Extração de íons metálicos em sistemas aquosos bifásicos utilizando extratantes solúveis em água.....	27
1.3.4.2. Extração de metais utilizando extratantes hidrofóbicos em sistemas aquosos bifásicos	32
2. Objetivos.....	35
2.1. Objetivo geral	35
2.2. Objetivos específicos	35
3. Experimental.....	37
3.1. Instrumentação.....	37
3.2. Reagentes.....	38
3.3. Metodologia.....	38
3.3.1. Preparação dos SAB	38
3.3.2. Procedimentos para a extração líquido-líquido e soluções de trabalho.....	39
3.3.3. Otimização das condições experimentais da extração.....	40
3.3.3.1. Efeito da natureza do extratante	41
3.3.3.2. Efeito do eletrólito formador	42
3.3.3.3. Influência do pH do meio reacional	42
3.3.3.4. Influência do comprimento da linha de amarração	42

3.3.3.5. Influência das massas de fase	43
3.4. Estudos com amostras de baterias íon-Li descartadas.....	43
3.4.1. Desmontagem da bateria	43
3.4.2. Lixiviação da bateria íon-lítio.....	43
3.4.3. Precipitação de metais utilizando hidróxidos	44
3.4.4. Efeito da diluição do lixiviado de bateria na recuperação de cobre e cobalto.....	44
3.4.5. Recuperação hidrometalúrgica empregando extrações sucessivas.....	45
3.4.6. Stripping (Reextração ácida) do Cu^{2+} em SAB.....	46
4. Resultados e Discussão.....	47
4.1. Comportamento de extração de íons metálicos em SAB	47
4.2. Otimização das condições operacionais	51
4.2.1. Efeito da natureza do agente extrator	52
4.2.2. Influência do pH do meio reacional	54
4.2.3. Efeito da natureza do eletrólito formador.....	58
4.2.4. Efeito do Comprimento da Linha de Amarração.....	59
4.2.5. Efeito das massas das fases do SAB.....	61
4.3. Ensaio de extração com amostras de baterias íon-Li descartadas.....	62
4.3.1. Testes de lixiviação de baterias íon-lítio descartadas	63
4.3.2. Precipitação de alumínio utilizando NH_4OH	65
4.3.3. Efeito da diluição do licor na extração de Cu(II) e Co(II)	66
4.3.4. Extrações Sucessivas	68
4.3.5. <i>Stripping</i> (Reextração ácida) do Cu^{2+} em SAB	69
5. Conclusões.....	71
6. Referências	73
Anexo I.....	79

Índice de Figuras

Figura 1. Configuração típica e esquema funcionamento de uma bateria íon-Li [12]....	4
Figura 2. Fluxograma de um processo hidrometalúrgico para reciclagem de baterias íon lítio [13].....	9
Figura 3. Fluxograma do método alternativo para reciclagem de baterias íon-Li associando métodos piro e hidrometalúrgicos [9].....	14
Figura 4. Composições de um ponto de mistura de um sistema aquoso bifásico L64 + sulfato de sódio + água, 25°C (Rodrigues, 2012 - Adaptada).....	19
Figura 5. Diagrama de fase retangular para SAB formado por um sal e um polímero [49].....	20
Figura 6. Diagrama de fases ilustrando as variações de volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB [49].....	22
Figura 7. Estruturas das unidades monoméricas de (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno [55].....	24
Figura 8. Estrutura molecular de um copolímero tribloco $EO_m-PO_n-EO_m$ [55]......	24
Figura 9. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na_2SO_4 20 % (m/m), 0,1 g de H_2SO_4 e presença do agente extrator KSCN em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 $mg L^{-1}$ e a temperatura foi de $(25\pm 0,1)^\circ C$ [61].....	29
Figura 10. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na_2SO_4 20 % (m/m), 0,1 g de H_2SO_4 e presença do agente extrator KI em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 $mg L^{-1}$ e a temperatura foi de $(25\pm 0,1)^\circ C$ [61]......	30
Figura 11. Efeito da concentração de KI na porcentagem de extração (%E) de Ni e Cd utilizando SAB L35 + Li_2SO_4 + H_2O (Cd 1 $mmol kg^{-1}$; Ni 0,94 $mmol kg^{-1}$; T = 25°C) [62].....	31
Figura 12. (a) molécula do copolímero tribloco $(EO)_m(PO)_n(EO)_m$ (b) sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e sal (c) complexo metálico ou extrantante (compostos hidrofóbicos) preferencialmente particionados na fase rica em polímero devido a solubilização nos núcleos das micelas [58]......	32

Figura 13. Efeito do pH e da [PAN] na %E de Cu (II), usando SAB L64 + MgSO ₄ + H ₂ O (CLA = 40,73% m/m), onde pH = 1,00 (■), pH = 3,00 (●), pH = 5,00 (▲), pH = 9,00 (▼) e pH = 11,0 (◀) [28].....	33
Figura 14. Efeito do eletrólito formador do SAB (MgSO ₄ ou (NH ₄) ₂ SO ₄) na %E de Cu (II) para diferentes quantidades de PAN nos pH = 3,0; 7,00 ou 11,0. [64].....	34
Figura 15. Esquema do sistema de refluxo utilizado nas lixiviações da bateria íon-lítio	44
Figura 16. Representação esquemática do procedimento experimental desenvolvido.	46
Figura 17. Comportamento de extração de Cu ²⁺ (A) e Co ²⁺ (B) utilizando o extrator PAN em pH igual à 6,00 em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O, CLA = 41,83 % (m/m).	47
Figura 18. Equilíbrio entre as espécies M ^{m+} , SO ₄ ²⁻ , M(SO ₄) _x ^{(2x-m)-} , PAN ⁿ e M(PAN ⁿ) _x ^(nx+m) em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O.	51
Figura 19. Comportamento de extração de Cu(II) e Co(II) em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O (CLA=41,83% m/m) em pH=6,00 utilizando extratante Cyanex 272 (A), PAN (B) e 1N2N (C).....	52
Figura 20. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu ²⁺ (A) e Co ²⁺ (B) na presença do agente extrator PAN utilizando SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O (CLA = 41,83 % (m/m))	54
Figura 21. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu ²⁺ (A) e Co ²⁺ (B) na presença do agente extrator 1N2N utilizando SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O (CLA=41,83 % (m/m)).....	56
Figura 22. Efeito do eletrólito formador do SAB na extração de Cu(II) e Co(II) na presença de PAN, em pH=6,00	58
Figura 23. Efeito do CLA na Extração de Cu(II) e Co(II) em L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O em pH=6,00 na presença de PAN (3 mmol kg ⁻¹)	60
Figura 24. Efeito da diluição do licor na extração de Cu(II) e Co(II) provenientes baterias íon-Li em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O em pH=6,00 em presença de PAN 3 mmol kg ⁻¹ , CLA = 50,29% (m/m)	67
Figura 25. Recuperação de Cu(II) e Co(II) a partir de lixiviado de bateria diluído 5 vezes íon-Li em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O em pH=6,0 e CLA = 50,29% empregando etapas de extrações sucessivas.....	68
Figura 26. Reextração ácida de Cu(II) em SAB L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O, CLA=50,29%, em função da concentração de HNO ₃ no sistema.....	69

Figura AI 1. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu^{2+} (A) e Co^{2+} (B) na presença do agente extrator Cyanex utilizando SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O (CLA = 41,83% (m/m)).....	79
Figura AI 2. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu^{2+} (A) e Co^{2+} (B) na presença do agente extrator Cyanex utilizando SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (CLA = 42,56% (m/m)).....	79
Figura AI 3. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu^{2+} (A) e Co^{2+} (B) na presença do agente extrator PAN utilizando SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (CLA = 42,56% (m/m)).....	80
Figura AI 4. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Co^{2+} na presença do agente extrator 1N2N utilizando SAB L64 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + H_2O (CLA = 42,56% (m/m)).....	80

Índice de Tabelas

Tabela 1. Componentes típicos de uma bateria íon-Li em porcentagem em massa[10].	7
Tabela 2. Resumo das condições operacionais para recuperação de metais de baterias íon-Li por processos hidrometalúrgico.....	13
Tabela 3. Alguns complexantes solúveis em água utilizados para a partição de íons metálicos em SAB [33]	28
Tabela 4. Parâmetros instrumentais do FAAS para quantificação de cobre e cobalto..	37
Tabela 5. Concentrações em % (m/m) de polímero (m_p) e sal (m_s) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para os SABs estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados [45, 65].....	39
Tabela 6. Concentração dos extratantes estudados em mmol kg^{-1}	41
Tabela 7. Efeito das massas de fases na Extração de Cu(II) e Co(II) em SAB formado por $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{L64} + \text{H}_2\text{O}$ na presença de PAN em $\text{pH}=6,00$ e $\text{CLA} = 50,29\%$ m/m.	61
Tabela 8. Teores (% (m/m)) dos principais componentes determinados no lixiviado de bateria íon-lítio neste trabalho	63
Tabela 9. Concentrações de Li, Al(III), Co(II) e Cu(II) após precipitação com hidróxidos utilizando NH_4OH	65

Símbolos e Abreviaturas

%E – Porcentagem de extração

1N2N – 1-nitroso-2naftol

ATPS – Aqueous two-phase systems

Bateria Ni-Cd – Bateria níquel-cádmio

Bateria Ni-MH – Bateria níquel-hidreto metálico

Bateria íon-Li – Bateria íon-lítio

CFI – Composição da fase inferior

CFS – Composição da fase superior

CG – Composição Global

CLA – Comprimento da linha de amarração

Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente

D_m – Coeficiente de distribuição

ELT – Extração líquido-líquido tradicional

EPA – Environmental Protection Agency

FAAS – Flame Absorption Atomic Spectroscopy

FI – Fase Inferior

FS – Fase superior

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

LME – London Metal Exchange

n – número de mol

Pc – Ponto Crítico

PEO – Poli-óxido de etileno

PPO – Poli-óxido de propileno

PVDF – Fluoreto de polimilideno

SAB – Sistemas Aquosos Bifásicos

S_{ij} – Fator de Separação

SX – Extração por solvente

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método hidrometalúrgico ambientalmente seguro para a separação seletiva de cobre e cobalto provenientes de resíduos de bateria íon-lítio, empregando Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) como técnica de extração. O comportamento de extração dos íons metálicos Cu(II) e Co(II) foi avaliado para a otimização do método, verificando a influência dos seguintes parâmetros experimentais sobre a extração dos analitos: natureza e concentração dos extratantes 1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN), 1-nitroso-2-naftol (1N2N) e ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272); pH (1,00, 6,00 e 11,00); eletrólito formador do sistema (Na_2SO_4 ou $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) comprimento da linha de amarração (CLA) do SAB e razão entre as massas das fases. A eficiência de recuperação seletiva dos metais foi avaliada através da análise da porcentagem de extração (%E) e fator de separação (S) entre cobre e cobalto. As melhores condições para extração seletiva foram obtidas para o SAB L64 + Na_2SO_4 , pH = 6,00, CLA = 50,29 % (m/m), $m_{FS}/m_{FI} = 1$, o qual apresentou $S_{\text{Cu,Co}} = 321,6$, empregando o extratante PAN. Em seguida, o método foi aplicado à uma amostra real de bateria íon-lítio, previamente lixiviada com água-régia, e após 5 etapas de extrações sucessivas foi possível obter um valor de $S_{\text{Cu,Co}} = 5,4 \times 10^5$. Além disso, foi realizado um ensaio de reextração ácida (*stripping*) no qual em apenas uma etapa de reextração 70,5% de Cu(II) foi disponibilizado sob a forma livre para uma possível etapa de eletrorrecuperação.

Palavras Chave: Cobre, Cobalto, Baterias íon-lítio, Lixo eletrônico, Sistemas Aquosos Bifásicos

Abstract

A new green hydrometallurgical method was developed for the selective extraction of copper and cobalt from spent ion-lithium battery, using Aqueous Two-Phase System (ATPS) extraction technique. The extraction behavior of Cu(II) e Co(II) was evaluated for the optimization of the method, verifying the influence of the following parameters on the metals extraction: type and concentration of the extractants 1-(2-piridil-azo)-2-naphtol (PAN), 1-nitroso-2-naphtol (1N2N) and bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272); pH (1.00, 6.00 and 11.0); ATPS-forming electrolyte (Na_2SO_4 or $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$); tie-line length (TLL) of the system and mass ratio between top and bottom phases. The recovery efficiency was evaluated through analyzing the extraction percentage (%E) and separation factor (S) between copper and cobalt. The best conditions for selective extraction were achieved for the L64 + Na_2SO_4 ATPS, pH = 6.00, TLL = 50.29 % (w/w), $m_{\text{FS}}/m_{\text{FI}} = 1$, which presented $S_{\text{Cu,Co}} = 321.6$, using PAN as extractant agent. In the following section, the method was applied to a real ion-lithium battery sample, previously leaching with HCl and HNO_3 (3:1). After 5 steps of successive extractions it was possible to obtain $S_{\text{Cu,Co}} = 5.4 \times 10^5$. Moreover, a stripping assay was carried out and after one single step, 70.5% of copper was available to a possible electrowinning step.

Key words: Copper, Cobalt, ion-lithium batteries, Electronic waste, Aqueous Two-Phase Systems

1. Introdução

Com o aumento da rapidez da comunicação e da facilidade ao acesso a *internet*, o consumo de produtos eletrônicos cresceu exponencialmente nos últimos anos, especialmente no século XXI, período no qual estes dispositivos tornaram-se essenciais para a sociedade. O consumo de celulares também é muito grande, somente no Brasil a média de linhas de telefone móvel é igual a 1,38 por habitante [1]

Neste cenário, as inovações tecnológicas acarretam uma obsolescência muito rápida destes equipamentos, os quais não possuem uma destinação e/ou tratamento adequado, o que gera um passivo muito grande destes materiais. O resultado deste processo são problemas ambientais e econômicos, como disposição inadequada destes componentes e a escassez de recursos ambientais, como fontes minerais.

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) divulgou, em sua gestão de resíduos de 2011, que até o ano de 2009, 438 milhões de novos produtos eletrônicos foram fabricados e 2,38 milhões de toneladas de produtos eletrônicos foram descartados, sendo que deste lixo eletrônico, apenas 25% foram coletados para reciclagem [2].

Robinson (2009) relatou que a maioria do lixo eletrônico produzido no mundo é disposto em aterros sanitários, uma vez que a tecnologia utilizada para a reciclagem destes materiais é muito cara e, por isso, considerada inviável. Embora seja ilegal, muitos países ricos exportam o lixo eletrônico produzido em seu território para países em desenvolvimento [3]. Em geral, o material exportado é enterrado, queimado a céu aberto ou despejado em esgoto, devido a falta de infra-estrutura adequada para a gestão de resíduos [4].

Um bom exemplo de material eletrônico extensamente utilizado no mundo são as baterias íon-lítio, empregadas como fonte de energia em dispositivos eletrônicos. Apesar de não possuírem metais pesados em sua constituição, estas baterias são consideradas resíduos tóxicos. Portanto, o descarte indevido destes materiais pode gerar problemas ambientais, como contaminação do ar e de águas subterrâneas. Por outro lado, a reciclagem de baterias íon-lítio, além da vantagem ambiental, pode ter como resultado a recuperação de metais de alto valor agregado, como cobre e cobalto. Com reservas minerais decrescentes [5] e considerando o grande interesse econômico desses metais, existe uma motivação na busca por fontes de energia renováveis e de processos de extração mais eficientes para o isolamento seletivo e reciclagem dos metais de alta pureza [6].

1.1. Baterias íon-lítio

As principais baterias utilizadas como fontes de energia nos últimos anos são as baterias níquel-cádmio (Ni-Cd), níquel-hidreto metálico (Ni-MH) e íon-lítio (íon-Li). Por ter vantagens como baixo custo, vida útil longa, alta densidade de energia e alta capacidade de armazenamento, as baterias de Ni-Cd foram muito utilizadas, especialmente nas últimas duas décadas, em aparelhos eletrônicos, como notebooks, CD-players e celulares. Todavia, a demanda pelas baterias recarregáveis portáteis aumentou significativamente, o que gerou a necessidade de se substituir estas baterias por outras menos agressoras (baixos teores de metais pesados) e mais eficientes [7]. Já as baterias NiMH, embora mais aceitáveis em termos ambientais e tecnicamente compatíveis com as de Ni-Cd em muitas de suas aplicações, tem como desvantagem em relação a esta o preço mais elevado de sua produção [8].

Baterias do tipo íon-lítio (íon-Li) têm sido amplamente empregadas como fonte de energia para celulares, computadores, automóveis híbridos e elétricos, dentre outros. As principais razões para o uso destas baterias estão associadas à boas qualidades eletroquímicas, como: (i) alta densidade de energia (120 W h/kg); (ii) alta voltagem (entre 3-6 V); (iii) longo período de vida útil (500-1000 ciclos); (iv) ampla faixa de temperatura (-20°C a 60°C); e (v) baixo efeito de memória [8]. Outro ponto que merece destaque é o fato de as baterias íon-Li não possuírem metais, como chumbo e cádmio, em sua composição, o que as tornam menos agressivas ao meio ambiente. Devido a essas características, as baterias íon-Li apresentam várias vantagens em relação a outros tipos de baterias também utilizadas como fontes de energia, como as NiCd e NiMH [9] e, atualmente, são o tipo de fonte de energia mais utilizado em dispositivos eletrônicos. Nos últimos anos, as baterias íon-lítio estão substituindo as baterias NiCd e NiMH, devido à ausência de metais tóxicos e/ou pesados em sua composição e por possuir maior densidade volumétrica e gravimétrica de energia [8].

Em 2012, o consumo de baterias íon-Li correspondeu a US\$ 11,8 bilhões em vendas, o que significou um total de 60% das vendas de baterias portáteis, e 37% do total de baterias do mercado [10]. Contudo, este grande consumo de baterias também está associado a uma grande geração de resíduos. Logo, a reciclagem destes materiais pode ser vantajosa tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, uma vez que as baterias íon-Li possuem altas quantidades de metais valiosos, como cobre, cobalto e etc [9].

Dentre os metais com maior demanda de mercado, cobre e cobalto estão entre aqueles com maior valor agregado, devido à dificuldade de obtenção dos mesmos a partir de fontes naturais. Além disso, possuem larga aplicação tecnológica, como por exemplo, catálise, materiais magnéticos, ligas de níquel, fios condutores, placas de

circuito impresso, construção civil, entre outras aplicações destes metais. Segundo o London Metal Exchange (LME), o preço de mercado do cobre e do cobalto é de 5.663 (US\$/tonelada) e 30.500 (US\$/tonelada), respectivamente [11].

1.1.1. Constituição e Funcionamento

Baterias íon-Li são comumente compostas por um anodo, formado por folhas de cobre revestidas por carbono grafite pulverizado, e um catodo formado por folhas de alumínio revestidas por óxido de lítio-cobalto (LiCoO_2). Entre os dois eletrodos encontra-se um polímero, geralmente fluoreto de polivinilideno (PVDF), e uma solução eletrolítica não-aquosa de hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6). Esta configuração permite a entrada e saída dos íons lítio nos processos de carga e descarga da bateria, conforme apresentado pela Figura 1.

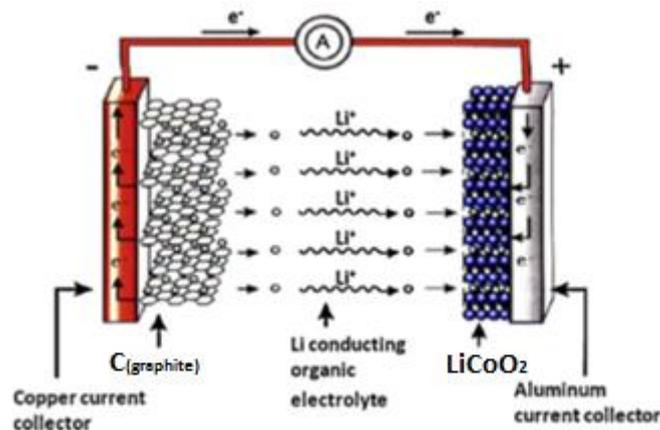


Figura 1. Configuração típica e esquema funcionamento de uma bateria íon-Li [12]

Durante o processo de descarga, os íons lítio são conduzidos do anodo até o catodo através da solução não-aquosa de LiPF_6 e os elétrons movem-se através do circuito externo [12]. As reações químicas que acontecem nos dois eletrodos podem ser expressas de forma simplificada de acordo com as equações 1 e 2 [13].

Reação do catodo:



Reação do anodo:



Reação global:



onde a reação global direta representa a bateria sendo carregada e a reação inversa representa a bateria descarregando. Portanto, a energia é armazenada nessas baterias através do movimento de íons lítio.

1.1.2. Constituição e reciclagem de baterias íon-Li

A coleta regulamentada de baterias íon-Li ainda é muito baixa, a título de exemplo, em 2007 menos de 3% de todo o resíduo gerado na Europa foi coletado. Ainda assim, é importante ressaltar que estimar números de lixo eletrônico produzido em relação à fabricação é complicado, haja vista que baterias deste porte possuem um longo período de vida útil e os consumidores geralmente descartam estes materiais para reciclagem após muitos anos de uso [9].

Baseando-se na dificuldade de recolhimento, na potencial fonte de metais com alto valor agregado e nos problemas ambientais gerados pelo descarte indevido de baterias, em 2006 a União Europeia criou uma regulamentação em que cada Estado membro deve recolher entre 15 – 25%, no mínimo, de baterias usadas com eficiência de reciclagem de 45 – 50%, até 2015 [14].

No Brasil, em 2004, o Ministério do Meio Ambiente, em seu relatório sobre baterias esgotadas, estabeleceu que baterias íon lítio podem ser descartadas em lixo domiciliar. A Resolução N° 257 do Conama, de 1999, estabeleceu o recolhimento apenas de baterias que possuem cádmio, chumbo e mercúrio em sua composição, ficando os fabricantes responsáveis pela reciclagem e tratamento dos resíduos até sua disposição final [15].

Neste contexto, a falta de políticas ambientais bem definidas, torna o tratamento adequado deste tipo de lixo eletrônico um gargalo em diversos países, haja vista que o descarte indevido de baterias pode causar sérios problemas ambientais, como contaminação de água subterrâneas, do ar, intoxicação de animais, etc. Além disso, como já dito anteriormente, baterias íon-Li são potenciais fontes secundárias de metais de alto valor econômico, os quais estão presentes em teores significativos nestes materiais.

Portanto, a reciclagem pode ser considerada como uma fonte barata para a obtenção de metais e uma economia de fontes minerais [8]. George-Maschler e colaboradores (2012) supuseram que se todos os metais contidos em uma bateria íon-Li fossem recuperados em sua forma metálica e o lítio sob a forma de carbonato de lítio, o valor de uma tonelada de baterias íon lítio descartadas seria, aproximadamente, igual a US\$ 8500, levando em conta os valores de mercado dos metais na época [9].

Como há várias marcas diferentes de baterias íon-lítio no mercado, é difícil especificar a composição exata elementar que compõem estes materiais. Assim sendo, a tabela 1 apresenta a contribuição de cada componente em relação à massa total de uma bateria íon-lítio típica [10].

Tabela 1. Componentes típicos de uma bateria íon-Li em porcentagem em massa[10].

Componente	Porcentagem em massa (%)
Invólucro metálico	25
Material do catodo	25
Material do Anodo	14
Eletrólito	10
Folha do eletrodo de cobre	8
Folha do eletrodo de alumínio	5
Separador polimérico	4
Outros	6

1.1.3. Processos de reciclagem de lixo eletrônico

Lixos eletrônicos podem estar sujeitos à vários processos de reciclagem, incluindo dois tipos básicos: processos físicos e processos químicos. Para a reciclagem de baterias íon-Li, podem ser aplicados processos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos, bio-hidrometalúrgicos, eletrorrecuperação ou uma associação dos mesmos [6, 13]. Todavia, as rotas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas são as mais empregadas atualmente.

Processos bio-hidrometalúrgicos de lixo sólido são semelhantes ao ciclo biogeoquímico natural dos metais. Um exemplo de processos biológicos na metalurgia é a lixiviação ácida feita por bactérias, que utilizam enxofre e íons ferro como fonte de energia para produzir metabólitos no meio lixivante, como o ácido sulfúrico, que irão ajudar na dissolução dos metais provenientes das baterias descartadas [13].

Os processos mecânicos, que utilizam operações unitárias, são empregados na reciclagem de baterias de aplicação industrial, mas são considerados pouco seletivos na separação dos metais componentes das baterias. Mas, por envolver menores custos, já

que utiliza apenas métodos físicos de separação, ele costuma ser utilizado como método preliminar no processo de reciclagem [16].

Nos processos pirometalúrgicos, as principais etapas para recuperação de metais valiosos de lixo eletrônico são incineração, fundição em forno com arco de plasma, escorificação, sinterização e reações em fase gasosa a altas temperaturas. Estes processos empregam uma volatilização seletiva ou redução dos metais a altas temperaturas, com posterior condensação ou resfriamento do sistema, obtendo-se o metal de interesse [17]. A rota pirometalúrgica é predominante nos processos adotados por vários países para reciclagem destes materiais. Destacam-se os processos SNAM-SAVAM [18], da França, SAB-NIFE [19], da Suécia, Inmetco, dos Estados Unidos [20] e Accurec, da Alemanha [21].

As rotas pirometalúrgicas apresentam como vantagem uma alta recuperação de metais voláteis, como por exemplo, cádmio (pureza, maior que 99,95 %). Contudo, as técnicas pirometalúrgicas resultam em grandes gastos de energia, emissão de gases tóxicos como dióxido de enxofre e gás carbônico e geração de resíduos tóxicos, como dioximas [6]. No entanto, uma alternativa interessante é associar etapas de processos piro e hidrometalúrgicos e também considerar um pré-tratamento que contemple também a recuperação dos demais componentes da bateria como polímeros e grafite [9].

Os processos hidrometalúrgicos foram apontados na literatura [22] como métodos muito seletivos e também eficientes na recuperação de metais de resíduos com alta pureza e, apresentando vantagens em relação às rotas pirometalúrgicas, como menor custo energético, possibilidade de recuperação de reagentes e menor poluição atmosférica. O processo holandês TNO, para reciclagem de baterias é baseado numa rota hidrometalúrgica. Para a reciclagem utilizando uma rota hidrometalúrgica, é necessário que os metais estejam em solução, e para tanto, inicialmente é feita uma

lixiviação, ácida ou alcalina, do material sólido. Em um segundo momento, o lixiviado é então submetido a uma etapa de separação e purificação, que pode incluir diferentes técnicas, como precipitação química, eletrólise, adsorção, troca iônica ou extração por solvente (SX) para isolar e concentrar os metais de interesse [6].

A Figura 2 apresenta um fluxograma de uma planta hidrometalúrgica típica. Primeiramente, as baterias descartadas devem passar por processos físicos como remoção da concha metálica, esmagamento, peneiramento e separação dos materiais. Em seguida, os materiais dos eletrodos passarão por uma série de processos químicos visando à recuperação dos metais de interesse [13].

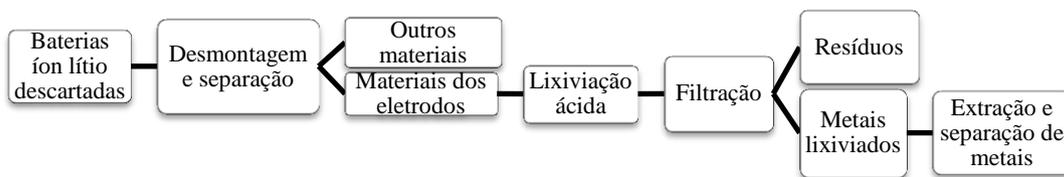


Figura 2. Fluxograma de um processo hidrometalúrgico para reciclagem de baterias íon lítio [13]

Uma planta hidrometalúrgica industrial pode ser melhor visualizada na Figura 3, onde o material já submetido ao processo de desmontagem é submetido à lixiviação (1) e a solução resultante é destinada para um tanque de armazenamento (2). Em seguida, o lixiviado é submetido à sucessivas etapas de extrações (3) para purificar o metal de interesse, o qual será re-extraído ou disponibilizado sob a forma de íons, em um etapa conhecida como *Stripping* (4), para posterior eletrodeposição em placas metálicas (5).

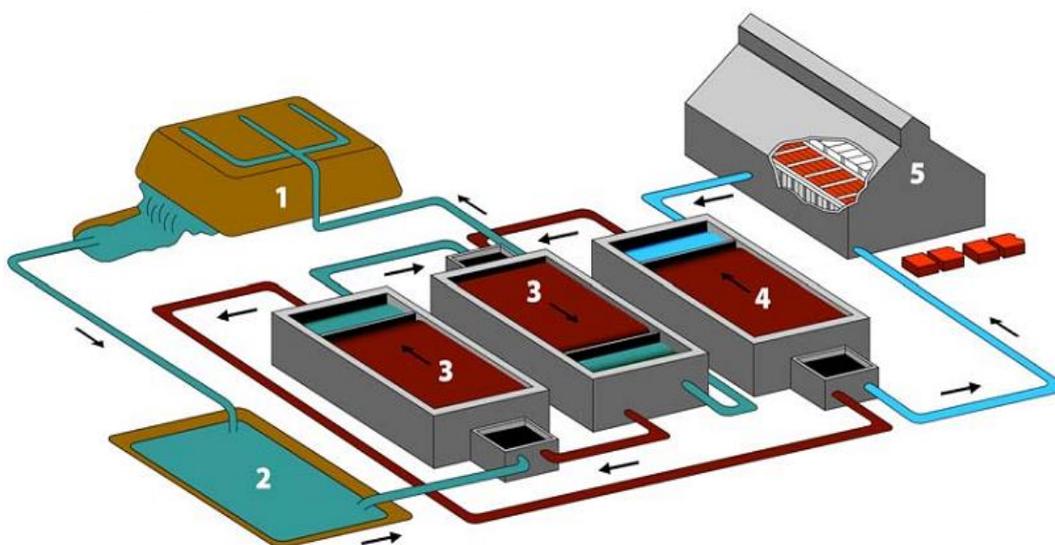


Figura 3. Representação de uma planta industrial de reciclagem hidrometalúrgica

Dorella e Mansur (2007) submeteram baterias a um processo hidrometalúrgico, após desmontagem manual do material que consistia em: remoção da capa plástica; tratamento criogênico, deixando o material em nitrogênio líquido por 4 min; e retirada da concha metálica com auxílio de uma serra. O catodo e o anodo foram desenrolados manualmente, separados e secos a 60 °C por 24h. A lixiviação do material foi feita a 65°C utilizando solução de H₂SO₄ 6 % (v/v) e H₂O₂ 1 % (v/v) em uma razão Sólido/Líquido (S/L) de 1/30 g mL⁻¹. Ao licor do lixiviado foi adicionado NH₄OH concentrado, até pH 5, para a precipitação de alumínio. Após a filtragem, a solução aquosa foi submetida à purificação através de extração por solventes (SX), em solvente

orgânico utilizando Cyanex 272 para a separação de Li e Co. Os resultados obtidos foram de 85% de recuperação de cobalto [23].

Ferreira e colaboradores (2009) propuseram uma rota hidrometalúrgica que consistia nas seguintes etapas: (1) desmontagem das baterias e retirada das capas plástica e metálica; (2) separação manual do catodo e do anodo para a recuperação de cobre e carbono; (3) lixiviação do catodo com solução de NaOH 10 % (m/m) com razão S/L de 1/30 g mL⁻¹, a 30°C para a separação de alumínio; (4) lixiviação do restante do material utilizando solução de H₂SO₄ 4 % (v/v) e H₂O₂ 1 % (v/v), a 40°C; e, finalmente, (5) recuperação de Co por cristalização na forma de CoSO₄. Os índices de recuperação obtidos para alumínio e cobalto foram de aproximadamente 80% e 55,8%, respectivamente [22].

Kang e colaboradores (2010) reportaram um processo hidrometalúrgico em que as baterias íon-Li descartadas foram submetidas a um tratamento físico que envolvia descarga, desidratação, secagem e esmagamento. A lixiviação foi feita utilizando solução de H₂SO₄ 2 mol L⁻¹ e H₂O₂ 6 % (v/v), a 60 °C, com razão S/L de 100 g L⁻¹, por 2h sob agitação de 300 rpm. A remoção de ferro, cobre e alumínio no licor do lixiviado, após filtragem do resíduo, foi conduzida através de precipitação até pH 6,5 utilizando solução de NaOH 4 mol L⁻¹ e 50 % (m/m) de CaCO₃. Durante a filtragem, o resíduo foi lavado com água destilada para a recuperação de Co do precipitado. Posteriormente, a solução residual foi submetida a uma extração por solvente, utilizando Cyanex 272 como agente extratante. Foram obtidos valores de porcentagem de extração para cobalto entre 95-98%. A reextração ácida (*stripping*) foi realizada utilizando solução de H₂SO₄ 2 mol L⁻¹ produzindo uma solução de cobalto com 96 g L⁻¹, cujo teor de impurezas foi inferior a 50 mg L⁻¹. Após a cristalização do CoSO₄, 92% do cobalto foi recuperado das baterias íon-Li [24].

Granata e colaboradores (2012) retrataram dois processos hidrometalúrgicos para a recuperação de Li e cobalto a partir de baterias íon-Li descartadas. O material utilizado foi cedido por uma empresa italiana de reciclagem após um pré-tratamento mecânico em larga escala. O material foi submetido a uma lixiviação ácida a 90°C utilizando 2 g de H₂SO₄ concentrado para cada grama de material sólido, na presença de 50 % (m/m) de glucose como agente redutor. Ferro, alumínio e cobre foram parcialmente removidos por precipitação utilizando solução de NaOH até pH 5. Quando uma extração líquido-líquido utilizando solvente orgânico foi realizada, 47 % (m/m) do cobalto foi precipitado na forma de CoCO₃ com altos índices de pureza. Executando a mesma operação sem a extração por solvente, o produto obtido possuía entre 36-37 % (m/m) do Co total. O lítio foi recuperado por cristalização, obtendo um produto com 98% de pureza, o que correspondeu a 80% de recuperação do metal. Os autores concluíram que a extração por solvente resulta em produtos com alta pureza, no entanto, é a etapa mais cara do processo hidrometalúrgico [25]. A Tabela 2 resume os principais métodos hidrometalúrgicos descritos.

Tabela 2. Resumo das condições operacionais para recuperação de metais de baterias íon-Li por processos hidrometalúrgico.

Referência	Lixiviação	Purificação	Reagente	Resultados de recuperação
[23]	H ₂ SO ₄ 1% (v/v) + H ₂ O ₂ 2% (v/v), S/L=1/30 g mL ⁻¹ , T=60°C	SX	Cyanex 272	85% de separação de Co
[22]	NaOH 10% (m/m), S/L=1/30 g mL ⁻¹ , T= 30°C H ₂ SO ₄ 4% (v/v) + H ₂ O ₂ 1% (v/v), T=60°C	Cristalização	-	55,8% de Co
[24]	H ₂ SO ₄ 2M + H ₂ O ₂ 6% (v/v), T=60°C, S/L=100 g L ⁻¹	SX + cristalização	Cyanex 272, H ₂ SO ₄	92% de Co
[25]	H ₂ SO ₄ conc., S/L=2g g ⁻¹ + 50% (m/m) de glucose, T=90°C	SX + precipitação	Cyanex 272	47% (m/m) de Co pela SX 36-37% (m/m) pela precipitação 80% de Li

Geogi-Maschler e colaboradores (2012) fizeram um trabalho em parceria com a *ACCUREC Recycling*, com o objetivo de desenvolver um processo de reciclagem de baterias íon-Lí associando um pré-tratamento mecânico com etapas piro e hidrometalúrgica, para a recuperação de todos os componentes da bateria. A Figura 4 mostra um fluxograma proposto para todo o processo de reciclagem. O *design* do processo é focado na produção de ligas de cobalto e carbonato de lítio de alta pureza, como principais produtos de reciclagem. Os autores ressaltaram que existem melhorias a serem feitas no processo, pois para uma eficiência aceitável desta metodologia de reciclagem todo o eletrólito (LiPF₆) deve ser recuperado. Ademais, a eficiência

econômica do sistema depende do preço do cobalto, que pode ser perdido durante a etapa pirometalúrgica devido à sua alta volatilidade [9].

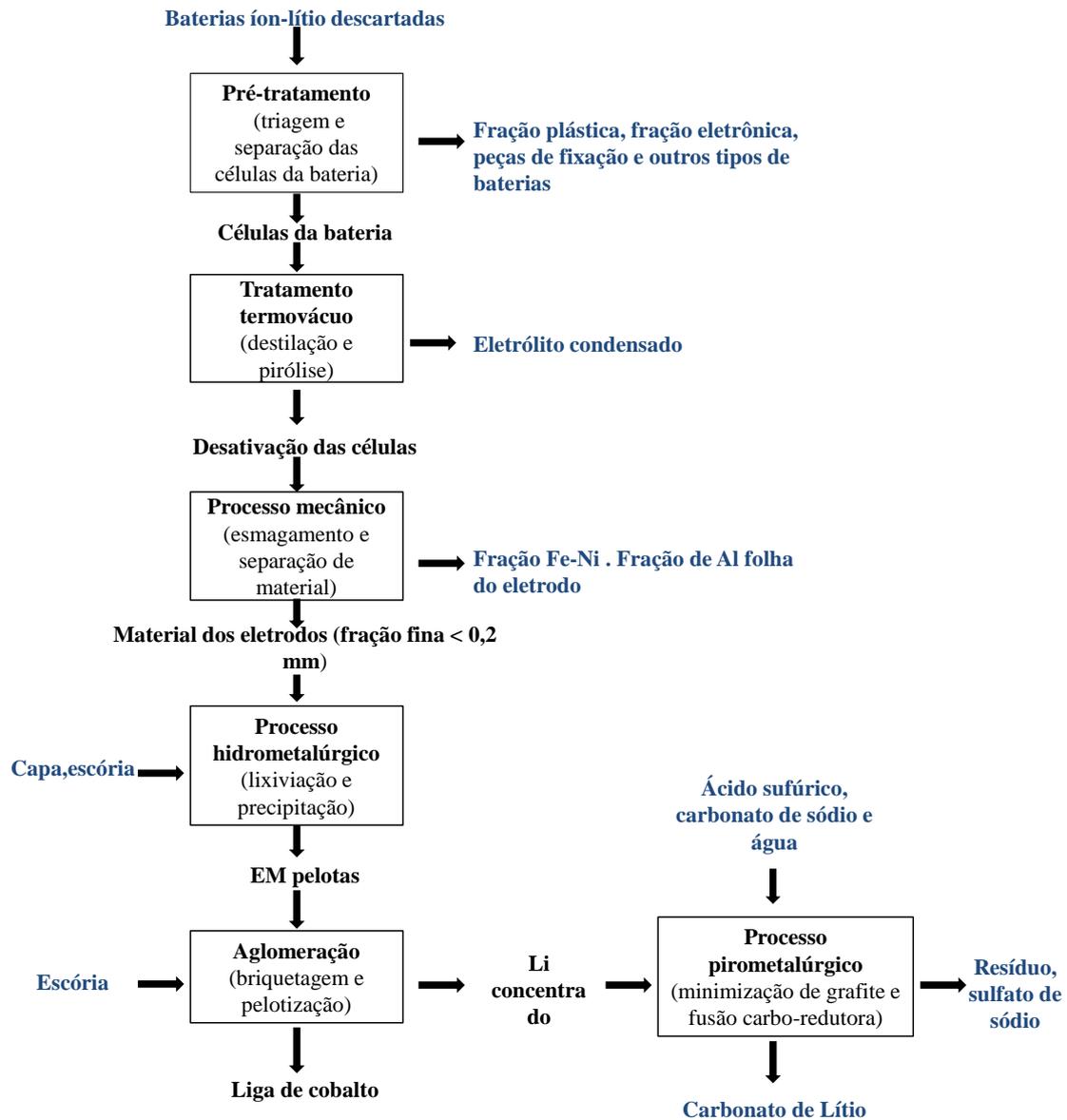


Figura 3. Fluxograma do método alternativo para reciclagem de baterias íon-Li associando métodos piro e hidrometalúrgicos [9]

1.2. Produção e Mercado de Cobre e Cobalto

Dos metais de interesse para recuperação a partir de baterias íon-Li descartadas, certamente cobre e cobalto merecem destaque, haja vista sua alta aplicabilidade, demanda e valor econômico.

O cobre é um metal maleável e dúctil, um excelente condutor de calor e eletricidade, além de ser resistente a corrosão, é um excelente agente antimicrobiano. Ocorre naturalmente na crosta terrestre em uma variedade de formas. Pode ser encontrado em depósitos sulfurosos (como calcopirita, bornita, calcocita, covelita), em depósitos de carbonatos (azurita e malaquita), em depósitos silicatos (como crisocola e diopídio) [26].

Como os outros metais, o cobre pode ser obtido a partir de fontes minerais ou de materiais descartados. Geralmente, refere-se à produção mineral como primária e a reciclagem como secundária [27]. Devido às suas propriedades essenciais, o cobre é amplamente utilizado em diferentes aplicações tecnológicas, como materiais elétricos e construção, transporte, maquinário industrial, por isso a produção deste metal aumenta a cada ano [28]. Segundo o relatório anual da U.S. Geological Survey, em 2014 a produção mineral de cobre nos Estados Unidos cresceu 4% se comparado ao ano de 2013. Por outro lado, o cobre obtido a partir da produção secundária corresponde a apenas 9% de todo o cobre consumido pelo mercado [29]. O cobre é um dos poucos materiais que não degradam ou perdem suas propriedades físicas ou químicas durante o processo de reciclagem. Por isso, a reciclagem deve ser considerada como uma solução eficiente para a economia de energia, emissões e descarte de resíduos, redução dos problemas ambientais causados pela mineração, além da preservação dos recursos naturais deste metal.

O cobalto é um metal duro, brilhante e acinzentado. Possui elevado ponto de fusão (1493° C) e por isso mantém suas propriedades em temperaturas elevadas. Além disso, é ferromagnético e polivalente, propriedades que contribuem para sua aplicação em catálise [30]. Naturalmente, o cobalto não é encontrado na forma metálica e os principais minerais de interesse comercial são a esmaltita, cobaltita, linneíta e eritrita. Na maioria destes minerais, o cobalto ocorre associado a outros elementos metálicos como níquel, cobre, chumbo, zinco, ferro e prata.

O cobalto pode ser obtido como subproduto da mineração de cobre e zinco ou através da reciclagem. Segundo o relatório anual da U. S. Geological Survey de 2014, apenas 27% de todo o cobalto produzido naquele ano foi proveniente de materiais reciclados [29].

Em 2012, o consumo global de cobalto refinado foi estimado em cerca de 74.000 t, 50% a mais que a década anterior. Este aumento se deve à crescente demanda deste metal para a fabricação de baterias recarregáveis. Além dos eletrônicos, o cobalto é amplamente aplicado na fabricação de superligas, devido à sua alta estabilidade térmica. Além de ser largamente aplicado em catálise para a dessulfuração de hidrocarbonetos, na conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, entre outras [30].

Neste contexto, fica evidente que desenvolver novas metodologias para a recuperação seletiva de cobre e cobalto, a partir de fontes secundárias, é extremamente estratégico tanto do ponto de vista tecnológico, quanto do ponto de vista econômico. Além disso, é desejável que estas metodologias possuam um caráter ambientalmente seguro para agregar ao processo de reciclagem um caráter de sustentabilidade, tema este muito recorrente em Química [31].

1.3. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)

Tendo em vista a atual preocupação com o impacto que “fazer Química” tem causado no meio ambiente, a utilização de sistemas de extração líquido-líquido tradicionais (ELT) ou extração por solventes (SX) tende a diminuir e, novas estratégias têm sido estudadas para a adequação da técnica de extração entre duas fases líquidas de forma ambientalmente segura. Neste contexto, sistemas ternários conhecidos como Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB ou ATPS, do inglês *Aqueous Two Phase System*) tem sido investigados com o objetivo de estabelecer uma nova técnica de extração de baixo custo e com pouca geração de resíduos tóxicos, atendendo aos princípios da Química Verde [31, 32]

Os SAB possuem uma grande vantagem de serem constituídos majoritariamente por água, sendo que os demais constituintes formadores (polímero e sais) possuem baixa toxicidade e não são inflamáveis o que torna este sistema de extração ambientalmente seguro. Além disso, seus constituintes são comercialmente acessíveis e de baixo custo. Tais sistemas têm enorme potencial de extração e separação de proteínas [33], moléculas orgânicas [34] e íons metálicos [28].

Devido à natureza bifásica do sistema, o SAB tem grande potencial como uma alternativa para a técnica de ELT, em decorrência de diversas vantagens, como: (i) é um ambiente adequado para preservar a atividade de biomoléculas [35]; [36], devido à grande quantidade de água em sua composição, similar à ambientes celulares; (ii) baixa tensão superficial, facilitando o processo de difusão de compostos através da área interfacial [37]; (iii) possibilidade de aplicação em larga escala, em virtude da rápida separação de fases [38], reduzindo o tempo do processo; (iv) capacidade de extrair tanto espécies carregadas quanto neutras para a fase superior [28, 39], enquanto na ELT

tradicional apenas espécies neutras podem ser extraídas para a fase orgânica com eficiência.

1.3.1. SAB: Um Breve Histórico

Os estudos sobre a formação dos SAB começaram no final do século XIX, quando Beijerinck (1896) descobriu que soluções aquosas constituídas de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel, ao serem misturadas, sob temperatura e concentração específicas, formavam soluções turvas que, quando deixadas em repouso, separavam-se em duas fases límpidas e distintas [40, 41]. A fase mais densa era rica em ágar (ou amido) e a fase de menor densidade rica em gelatina. Ostwald e Hertel (1929) atribuíram a separação de fases a frações de amilose e pectinas presentes na constituição dos SAB, o que permitiu inferir que pequenas variações nas interações moleculares tem influência sobre as composições das fases em equilíbrio [42].

No final da década de 1940, Dobry e Boyer-Kawenoki (1947) testaram vários sistemas contendo pares de polímeros diferentes dissolvidos em água ou em solventes orgânicos, na expectativa de descobrir uma tendência para separação de fases. Enfim, chegaram a conclusão que a incompatibilidade de polímeros é um fenômeno geral, com poucas exceções [43].

Albertsson (1956) comprovou que os SAB podem ser aplicados com sucesso na partição de células e fragmentos celulares. Resultado possível devido à semelhança na composição destes sistemas ao meio celular, que também é composto majoritariamente por água [37]. Na década de 1980, Zvarova e colaboradores (1984) publicaram o primeiro trabalho utilizando SAB para extração de íon metálicos, comprovando a versatilidade da técnica [44]. Nos anos de 1990, foi evidenciado que fatores como

composição do sistema, temperatura, natureza dos polímeros e eletrólitos formadores têm influência na partição de íon metálicos em SAB.

1.3.2. SAB: Fundamentos e Propriedades de Equilíbrio

Os Sistemas Aquosos Bifásicos são formados em condições termodinâmicas específicas como temperatura, pressão e concentração [45, 46] a partir de duas soluções de polímero [47], uma de polímero e uma de eletrólito [39] ou duas de eletrólito [48] de comportamentos físico-químicos distintos. Tomando como exemplo a combinação de uma solução de polímero e uma de eletrólito, haverá a formação de um sistema heterogêneo com duas fases distintas. A fase superior (FS) será rica em polímero e pobre em sal, enquanto a fase inferior (FI) será rica em sal e pobre em polímero. Além disso, as duas fases possuem uma grande quantidade de água, que é o componente majoritário na composição global do sistema. A Figura 5 mostra a composição das fases inferior e superior e a global de um SAB formado pelo copolímero tribloco L64 e sulfato de sódio (Na_2SO_4), composto por massas equivalentes de fases superior e inferior [45].

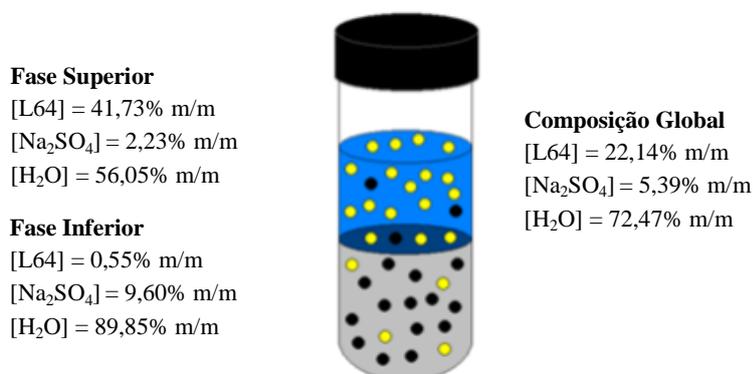


Figura 4. Composições de um ponto de mistura de um sistema aquoso bifásico L64 + sulfato de sódio + água, 25°C (Rodrigues, 2012 - Adaptada)

Uma forma conveniente de expressar a composição dos SAB é utilizando um diagrama de fases retangular [33], como o apresentado na Figura 5. O eixo das abscissas representa a concentração de sal e o eixo das ordenadas a concentração de polímero, ambas as grandezas são expressas em porcentagem mássica (% (m/m)).

Os diagramas de fase contêm informações importantes do SAB, como a linha binodal (LB) que separa as regiões que predominam sistemas homogêneos das regiões em que predominam sistemas heterogêneos. A posição da LB é influenciada por características do sistema como caráter hidrofóbico/hidrofílico e massa molar do polímero, natureza química do eletrólito, temperatura, pressão e pH do meio [36].

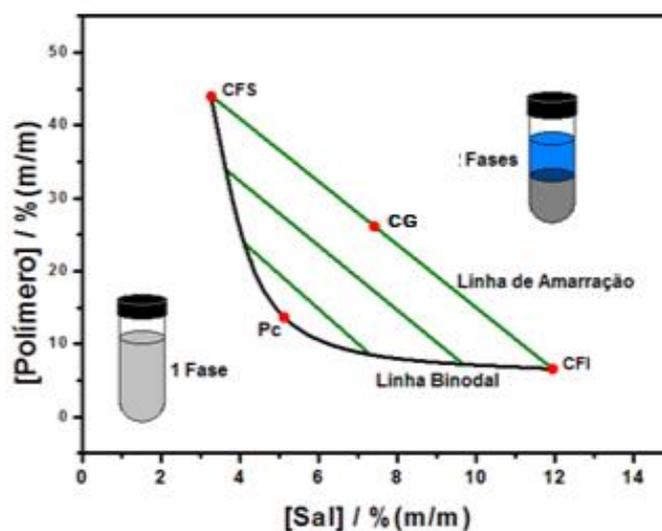


Figura 5. Diagrama de fase retangular para SAB formado por um sal e um polímero [49]

No diagrama de fases da Figura 5 é possível observar que linhas de amarração (LA) são elementos gráficos que correlacionam pontos de mistura composição global (CG) definida com suas respectivas composições das fases inferior (CFI) e superior (CFS). Conforme apresentado pela Figura 6, ao longo de uma mesma LA, em qualquer composição global, todas as propriedades termodinâmicas intensivas das fases

(composição, índice de refração, condutividade, etc.) são constantes, no entanto as propriedades extensivas (massa, volume, capacidade calorífica, etc) são variáveis. Os pontos de composição global A, B e C possuem a mesma composição de fase inferior e superior. Em contrapartida, os volumes das fases serão distintos em cada um destes pontos. Por conseguinte, à medida que se desloca ao longo de uma LA, os SAB que possuírem pontos de composição global próximos ao ponto da CFI terão maior volume de fase inferior. Tomando o sentido contrário, deslocando no sentido do ponto da CFS, os sistemas obtidos terão maior volume de fase superior. Finalmente, os pontos de CG centrais de uma LA terão volumes iguais de fases.

Além disso, pontos de mistura globais localizados em LA diferentes apresentam propriedades termodinâmicas intensivas das fases também distintas. Por exemplo, o ponto D da Figura 6 representa a composição global de uma linha de amarração inferior aquela na qual ponto B está contido. Isto significa que as diferenças entre as propriedades termodinâmicas das fases do sistema que possui composição global D são menores do que aquelas representadas pelos sistemas de composição global A, B e C. À medida que o LA diminui, a composição global do sistema, teoricamente, se aproxima do ponto crítico (P_c), ou seja, as propriedades intensivas de cada fase ficam cada vez mais semelhantes até que, neste ponto, o sistema se torna monofásico.

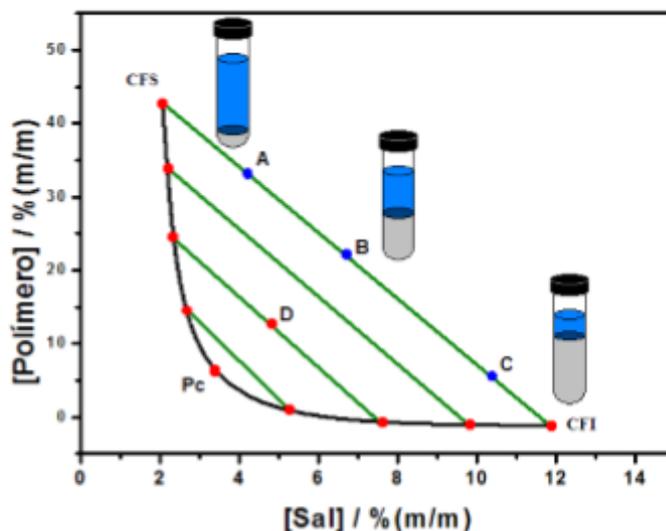


Figura 6. Diagrama de fases ilustrando as variações de volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB [49]

Neste contexto, o comprimento da linha de amarração (CLA) é um importante parâmetro termodinâmico que define as diferenças entre as propriedades intensivas das fases superior e inferior do SAB [50]. O CLA é calculado a partir dos valores de composição dos solutos de cada fase de acordo com a Equação 4:

$$CLA = [(C_p^S - C_p^I)^2 + (C_s^S - C_s^I)^2]^{1/2} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde C_p^S e C_p^I são as composições de polímero e C_s^S e C_s^I são as composições de sal (em % (m/m)) nas fases superior e inferior, respectivamente. Quanto maior o valor da CLA mais distintas serão as características termodinâmicas intensivas das fases, este fato contribui para melhores índices de extração/partição dos analitos de interesse, porém será dependente da interação do analito com uma das fases [38].

1.3.3. SAB formados por Copolímeros Tribloco

Polímeros ou macromoléculas são compostos de moléculas com cadeia carbônicas longas e pesos moleculares elevados. Segundo o *Golden Book* da IUPAC, uma macromolécula é definida como uma molécula de alta massa molecular relativa, cuja estrutura compreende a repetição múltipla de unidades derivadas de moléculas de massas moleculares relativamente baixas, denominadas monômeros. Polímeros podem ter origem natural (proteínas, celulose, DNA, etc.) ou sintética [51].

Segundo o Glossário de Termos Básicos da IUPAC, copolímero é uma classe produzida a partir da copolimerização de dois ou mais tipos diferentes de monômeros. Os copolímeros podem ocorrer em configurações distintas nas formas aleatória (-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-), alternante (-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A- ou $-(A-B)_n-$), em bloco (-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-) ou grafitizado (quando o monômero da cadeia principal é diferente do monômero da ramificação) [52].

Dentro da classe dos copolímeros, existem os copolímeros bloco, os quais são definidos como macromoléculas lineares e/ou um arranjo radial de dois ou mais blocos formados por monômeros diferentes [53]. Um exemplo são os copolímeros da série Pluronic, formados por blocos de dois monômeros diferentes, óxido de etileno (EO, Figura 7a) e óxido de propileno (PO, Figura 7b), que se repetem ao longo da cadeia [54]. Nos monômeros representados pela Figura 7, o índice “n” representa o grau de polimerização de cada um no copolímero. A estrutura de PO possui caráter hidrofóbico causado pela presença do radical metila ligado ao grupo.

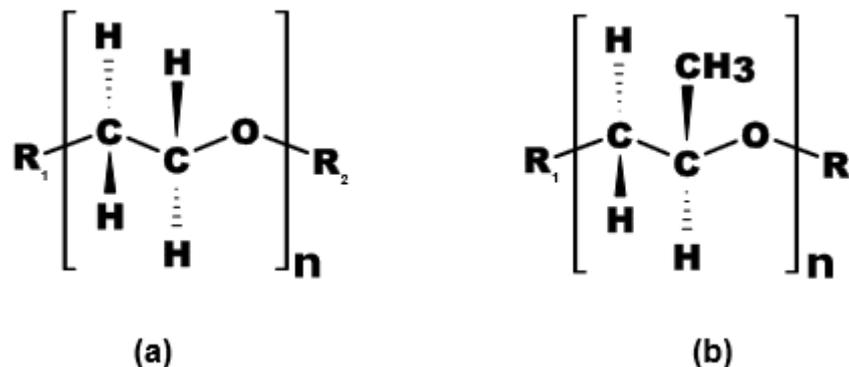


Figura 7. Estruturas das unidades monoméricas de (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno [55]

Os copolímeros Pluronic são comumente representados na forma genérica EO_m-PO_n-EO_m (Figura 8) e são formados pela união dos monômeros EO e PO. Os números “m” e “n” determinam o grau de polimerização do copolímero, ou seja, o número de repetições daquele monômero na macromolécula [56]. Quanto à hidrofiliicidade e hidrofobicidade, os segmentos EO compõe a porção hidrofílica da macromolécula de copolímero, ao passo que os segmentos PO constituem a fração hidrofóbica do copolímero, o que confere à molécula um caráter anfifílico.

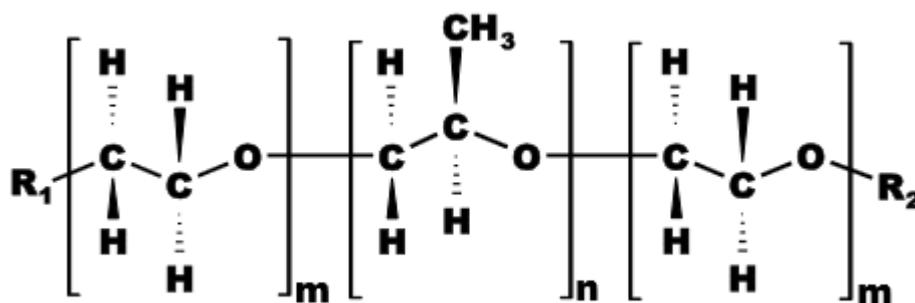


Figura 8. Estrutura molecular de um copolímero tribloco EO_m-PO_n-EO_m [55].

Os copolímeros Pluronic estão disponíveis de acordo com a faixa de massa molecular e a razão PO/EO de sua composição. A nomenclatura dos copolímeros tribloco começam com a letra L (para líquidos), P (para pasta) ou F (para flocos), todos

a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Os primeiros números (no máximo dois) são indicações da massa molar do bloco PO, e o último número significa a fração em massa do bloco EO. Por exemplo, os Pluronic P104 e F108 têm a mesma massa molar de PO (na ordem de 3000), no entanto, o P104 tem 40% em massa de EO, enquanto o F108 tem 80% em massa de EO [54].

O crescente interesse pelos copolímeros tribloco ocorre, principalmente, devido às suas propriedades surfactantes em solução, uma consequência da estrutura molecular destas substâncias [53]. Copolímeros tribloco formados por dois monômeros diferentes, quando em um solvente seletivo para uma das espécies, se auto-organizam em diferentes formas para evitar o contato direto entre o solvente e o bloco insolúvel. Essa auto-organização gera a formação de micelas, resultado direto da interação entre moléculas de água e os copolímeros tribloco [57].

Considerando uma solução aquosa de copolímero, pode-se dizer que os grupos EO irão interagir com as moléculas de água de forma mais acentuada que os grupos PO, devido às características hidrofílicas do primeiro. Acima da Concentração Micelar Crítica (CMC), as moléculas dos copolímeros solvatadas adquirem uma configuração na qual um núcleo hidrofóbico de PO, que irão interagir entre si, é circundado por uma coroa hidrofílica formada pela interação dos grupos EO com moléculas de água [56].

Além do comportamento micelar em soluções aquosas, a utilização dos copolímeros tribloco têm as vantagens de possuírem baixo custo, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e serem ambientalmente seguros (biodegradáveis), quando comparado a outros surfactantes não poliméricos [58].

1.3.4. Sistemas Aquosos bifásicos aplicados à extração de metais

Apesar dos primeiros trabalhos sobre SAB terem sido publicados em 1896 por Beijerink, somente em 1984 surgiu o primeiro trabalho no qual a técnica foi aplicada à extração/partição de íons metálicos [44]. No entanto, ainda hoje, a maioria dos trabalhos emprega os SAB para a partição e/ou extração de biomoléculas. Apesar disso, a utilização dos SAB como técnica alternativa de extração líquido-líquido para íons metálicos tem a vantagem de ser uma técnica verde e, portanto, ambientalmente segura.

A extração de íons metálicos empregando SAB pode ser conduzida de várias formas, porém será dada maior atenção para as técnicas que empregam agentes extratores solúveis em água e agentes extratores hidrofóbicos. Vale salientar que, por definição, o agente extrator é uma espécie química (neutra ou iônica) responsável pela extração do íon metálico de uma fase do sistema para outra, promovendo a partição do analito para uma das fases, através da formação de complexos ou como contra íon da espécie de interesse [33].

O comportamento de partição de íons metálicos é dependente de fatores físico-químicos do sistema como natureza química dos componentes formadores do SAB (polímero e eletrólito), pH, temperatura, composição, CLA e presença de agentes extratores como co-solutos.

A utilização de complexantes, orgânicos ou inorgânicos, como agentes extratantes é amplamente utilizada, uma vez que a aplicação destes compostos geralmente melhora a partição de íons para a fase superior. Este comportamento é consequência da maior afinidade dos complexos metálicos pela fase polimérica. Portanto, a natureza e a concentração do complexante são essenciais para a otimização do processo de extração/ partição dos íons metálicos.

1.3.4.1. Extração de íons metálicos em sistemas aquosos bifásicos utilizando extratantes solúveis em água

Em quase todas as publicações utilizando SAB na partição de metais, os sistemas bifásicos eram formados apenas pelo polímero PEO (polióxido de etileno) de massa molar igual a 2000 g mol^{-1} e alguns íons inorgânicos (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- ou PO_4^{3-}). Estes sistemas são limitados à utilização de extratantes solúveis em água como haletos, tiocianatos, arsenazo III, alizarina e outros, para extração de íons metálicos. A Tabela 3 sumariza alguns agentes extratores utilizados na extração de espécies metálicas.

Tabela 3. Alguns complexantes solúveis em água utilizados para a partição de íons metálicos em SAB [33]

Extrator	Íon metálico estudado
DHPMIAA ^a	Eu ³⁺ e Am ³⁺
AC ^b	Th ⁴⁺ , UO ²²⁺ , Pu ⁴⁺ , Am ³⁺ , Eu ³⁺ , Cm ³⁺ , Bk ³⁺ , Cf ³⁺ , Es ³⁺ , Ce ³⁺ e Np ⁵⁺
Éter 18-coroa-6	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Th ⁴⁺ , UO ²²⁺ , Pu ⁴⁺ e Am ³⁺
Éter 15-coroa-5	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Sr ²⁺ , Am ³⁺ , Pu ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , UO ²²⁺ e Ba ²⁺
Éter 12-coroa-4	Sr ²⁺ e Cs ⁺
Sal nitroso R	Fe ³⁺
NH ₄ SCN	Mo ⁵⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , In ³⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Hf ⁴⁺ , Sc ³⁺ e Li ⁺
Iodeto	In ³⁺ , Bi ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ⁺ , Sb ³⁺ , Tl ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Li ⁺ e Hg ²⁺
Fluoreto	Nb ⁵⁺ , Tl ⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ e Cd ²⁺
NH ₃	Cr ⁶⁺

^aácido 1,3-diidroxifenil-metilaminoacético; ^balizarina complexona

A partir dos dados da Tabela 3 é possível perceber que o uso de complexantes orgânicos é predominante na extração de metais alcalinos terrosos, metais alcalinos e actínídeos, enquanto os extratores inorgânicos são utilizados para a partição dos metais de transição. As moléculas dos complexantes orgânicos geralmente possuem anéis aromáticos e grupos sulfônicos, tais características permitem a formação de complexos metálicos mais estáveis e, por conseguinte, irão garantir uma transferência quantitativa para a fase superior [44, 59]

Os grupos aromáticos que fazem parte das estruturas de agentes complexantes aumenta a eficiência de extração dos íons metálicos. Por exemplo, complexantes de cadeia alifática apresentam baixos coeficientes de partição, enquanto o alaranjado de xilenol, azul de metilmol (AM) e arsenazo III apresentam valores de coeficiente de partição acima de 100 [60].

O gráfico da Figura 9 ilustra o comportamento do extratante KSCN na partição de alguns metais em SAB formado por PEO 4000 e Na₂SO₄ na presença de H₂SO₄.

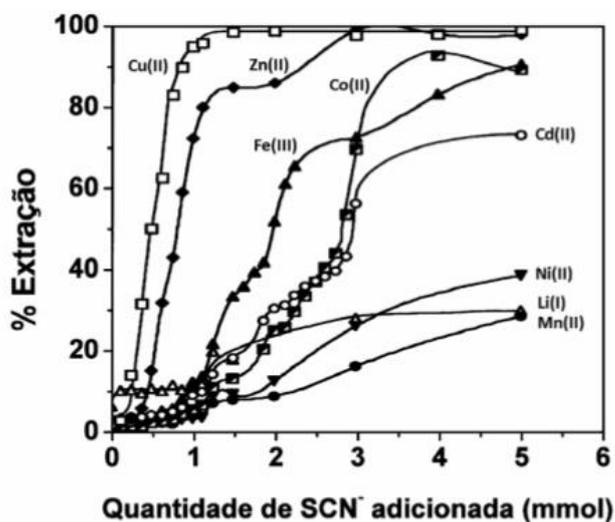


Figura 9. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na₂SO₄ 20 % (m/m), 0,1 g de H₂SO₄ e presença do agente extrator KSCN em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg L⁻¹ e a temperatura foi de (25±0,1)°C [61]

A Figura 9 mostra que os metais Cu (II), Zn (II), Co(II) e Fe(III) são extraídos para a fase superior do SAB com valores de porcentagem de extração (%E) acima de 90%. Este comportamento é interessante, pois pode viabilizar o emprego dos SAB no tratamento de efluentes industriais, visando reduzir a concentração destes metais.

O gráfico da Figura 10 ilustra o comportamento do KI como agente extratante para a partição de alguns metais em SAB formado por PEO 4000 e Na₂SO₄ na presença de ácido sulfúrico.

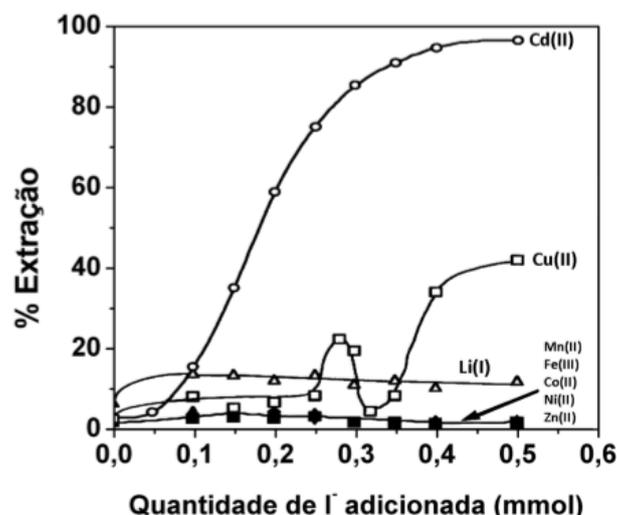


Figura 10. Extração de íons metálicos num SAB formado pela mistura de 3,0 g de PEO 4000 50 % (m/m), 6,0 g de Na₂SO₄ 20 % (m/m), 0,1 g de H₂SO₄ e presença do agente extrator KI em quantidades crescentes. A concentração de íons metálicos no sistema variou de 10 a 25 mg L⁻¹ e a temperatura foi de (25±0,1)°C [61].

Na Figura 10 é possível observar que os íons de Cd (II) são particionados quantitativamente para a fase superior do sistema através da ação do iodeto como agente extratante. Os íons metálicos Co (II), Ni (II), Fe (III), Mn (II) e Zn (II) apresentaram valores de %E muito baixos enquanto o Cu (II) exibiu um comportamento aleatório. Este perfil mostra que o I⁻ pode ser aplicado como extratante na pré-concentração e/ou separação de Cd (II) de outros metais. Este sistema pode ser aplicado, por exemplo, para a separação de Ni (II) e Cd (II) em licores de lixiviação de baterias Ni-Cd descartadas.

Apesar de existirem poucos trabalhos na literatura, o emprego de extratantes solúveis em água em SAB formados por copolímeros tribloco, tem mostrado resultados promissores para a extração de íons metálicos. A substituição do polióxido de etileno pelo copolímero tribloco (EO_m-PO_n-EO_m) aumenta a hidrofobicidade da fase rica em polímero, consequência da presença do monômero de óxido de propileno. Lacerda e colaboradores (2009) estudaram o comportamento do ânion I⁻ em SAB formado pelo

copolímero L35 e pelo eletrólito Li_2SO_4 , para a separação dos íons metálicos Ni^{2+} e Cd^{2+} provenientes de baterias Ni-Cd descartadas [62].

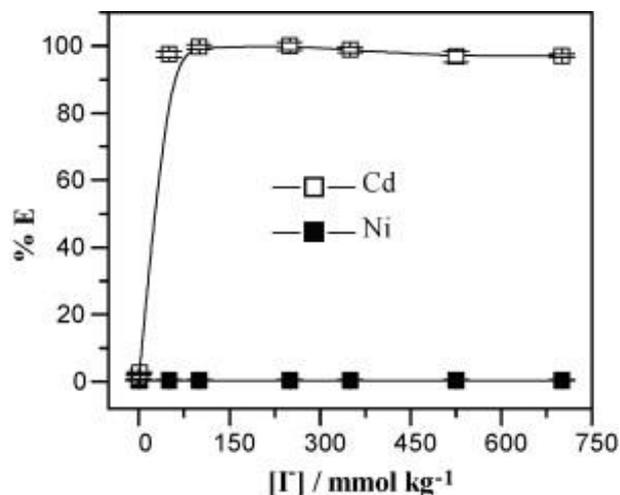


Figura 11. Efeito da concentração de KI na porcentagem de extração (%E) de Ni e Cd utilizando SAB L35 + Li_2SO_4 + H_2O (Cd 1 mmol kg^{-1} ; Ni $0,94 \text{ mmol kg}^{-1}$; T = 25°C) [62]

A Figura 11 mostra um gráfico com a %E de Cd e Ni provenientes de uma amostra de lixiviado de bateria em função da concentração de KI. A partir da análise gráfica é possível observar que, aproximadamente, 100% de todo o Cd (II) foi particionado para a fase superior do SAB, enquanto níquel obteve valores de %E irrisórios. A metodologia mostrou-se, portanto, eficiente para a separação dos dois metais.

Patrício e colaboradores (2011) investigaram o comportamento de extração dos íons metálicos Co(II), Fe(III) e Ni(II) em função da quantidade de tiocianato de potássio (KSCN), utilizado como agente extrator em SAB. Também foram estudados outros parâmetros físico-químicos como composição do SAB (L35 + Li_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O e PEO 1500 + Li_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O) e o pH do meio. Foram obtidas porcentagens de extração máximas para o Co(II), Fe(III) e Ni(II) iguais à 99,8%, 12,7% e 3,17%, nesta ordem com fatores de separação $S_{\text{Co,Fe}}=3440$ e $S_{\text{Co,Ni}}=15300$, em SAB PEO 1500 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O com 1,4 mmol de KSCN e pH=4,0. No entanto, o

mesmo SAB foi usado em pH=2,0 tendo como resultado porcentagem máxima de extração para o ferro e o níquel iguais à 99,5% e 4,34% , respectivamente, com $S_{Fe,Ni}=4380$. Os autores concluíram que a metodologia desenvolvida é eficaz para a extração de Co(II) e Fe(III) e viável para a separação seletiva de Co(II) e Fe(III) na presença de Ni(II) [63].

1.3.4.2. Extração de metais utilizando extratantes hidrofóbicos em sistemas aquosos bifásicos

Os SAB formados por copolímeros tribloco são sistemas com grande potencial para aplicação de extratantes hidrofóbicos na extração de íons metálicos. Isto é possível devido à formação de micelas, causada pelas características anfifílicas destas substâncias. A Figura 12 mostra um modelo para o comportamento dos complexos metálicos formados em um SAB que possui um copolímero tribloco como componente. Os núcleos formados pela parte hidrofóbica do copolímero são capazes de solubilizar os agentes complexantes e seus respectivos complexos metálicos hidrofóbicos [58].

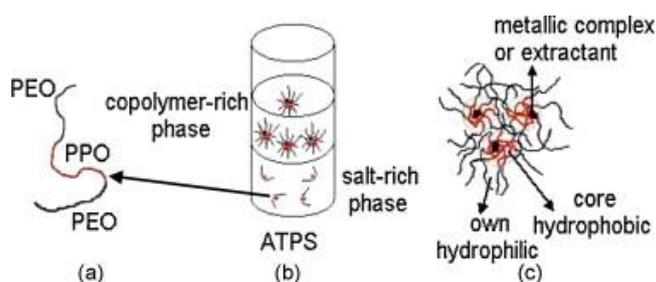


Figura 12. (a) molécula do copolímero tribloco $(EO)_m(PO)_n(EO)_m$ (b) sistema aquoso bifásico formado por copolímero tribloco e sal (c) complexo metálico ou extratante (compostos hidrofóbicos) preferencialmente particionados na fase rica em polímero devido a solubilização nos núcleos das micelas [58].

Recentemente, alguns trabalhos foram publicados empregando agentes complexantes insolúveis em água na extração de metais em SAB. Rodrigues e colaboradores (2008) publicaram o primeiro trabalho utilizando, um complexante

insolúvel em água (1N2N – 1-nitroso-2-naftol), para o estudo do comportamento de extração de uma série de íons metálicos em SAB, formado pelo copolímero tribloco L35 e sulfato de sódio. O 1N2N foi utilizado como extratante para separar Co (II) de uma mistura contendo Fe(III), Zn (II) e Cd (II). Além da natureza do extratante, fatores físico-químicos, como o pH do meio, também foram investigados na separação dos metais. A análise dos resultados mostrou que o uso do 1N2N aumenta significativamente a extração de Co (II), quando comparado a outros dois extratantes solúveis em água (tiocianato e iodeto), assim como o aumento do pH do meio [58].

De Lemos e colaboradores (2013) desenvolveram uma técnica de extração líquido-líquido utilizando SAB para a separação de Cu (II) e Zn(II). Foram avaliados três SAB diferentes formados pelo copolímero tribloco L64, pelos eletrólitos ($MgSO_4$, $LiSO_4$ e $Na_2C_4H_4O_6$) e água, utilizando PAN como extratante. A Figura 13 ilustra o comportamento de Cu (II), expresso em %E em função da razão PAN/Cu, em SAB L64 + $MgSO_4$ + H_2O [28].

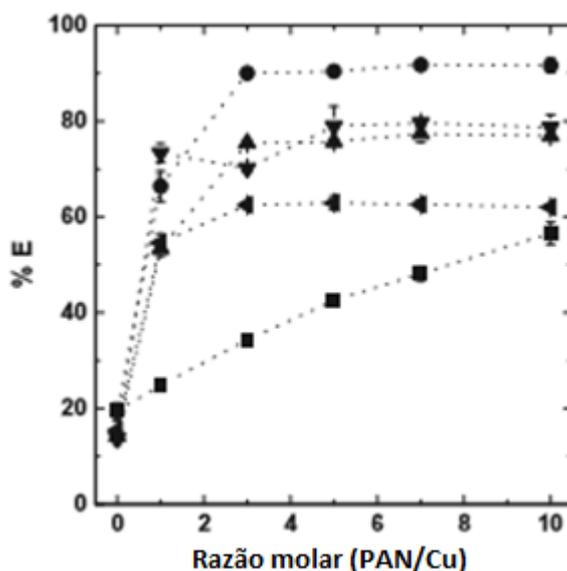


Figura 13. Efeito do pH e da [PAN] na %E de Cu (II), usando SAB L64 + $MgSO_4$ + H_2O (CLA = 40,73% m/m), onde pH = 1,00 (■), pH = 3,00 (●), pH = 5,00 (▼), pH = 9,00 (▲) e pH = 11,0 (▲) [28].

A partir da análise do gráfico (Fig. 13) é possível perceber que o pH tem forte influência na %E do íon metálico e, em pH = 3,00, nota-se que aproximadamente 95% de Cu(II) foi extraído para a fase superior. Além do pH, outros parâmetros físico-químicos foram estudados e os autores obtiveram a separação máxima para Cu e Zn ($S_{Cu,Zn} = 204$) em SAB L64+ $Na_2C_4H_4O_6 + H_2O$, com CLA igual a 41,28 % (m/m), em pH = 3,00, proporção PAN/metálico igual a 3.

De Lemos e colaboradores (2012) também investigaram o comportamento de extração de Cu (II) em dois SAB diferentes formados pelo copolímero tribloco L35, pelos eletrólitos ($MgSO_4$ e $(NH_4)_2SO_4$) e água na presença do agente extrator hidrofóbico 1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN). O objetivo do trabalho foi desenvolver um método ambientalmente seguro para recuperação de cobre a partir de concentrados de mineração [64]. Além da natureza do eletrólito formador, foram estudadas variáveis físico-químicas como pH e concentração de extratante (Figura 14).

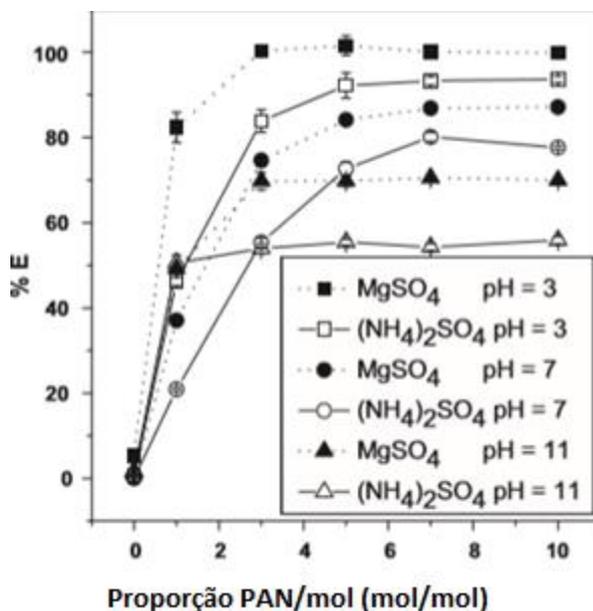


Figura 14. Efeito do eletrólito formador do SAB ($MgSO_4$ ou $(NH_4)_2SO_4$) na %E de Cu (II) para diferentes quantidades de PAN nos pH = 3,0; 7,00 ou 11,0. [64]

Em pH = 3,00, todo o Cu (II) é extraído para a fase superior. Os outros metais (Zn (II), Co (II), Ni (II) e Fe (III)) permaneceram majoritariamente na fase inferior (%E \leq 7,69 %). A adição de PAN até a concentração 0,285 mmol kg⁻¹ resultou em um aumento na porcentagem de extração para todos os metais e todo o cobre foi extraído para a fase superior. Após a otimização, o método foi aplicado para extração e purificação de Cu (II) a partir de um lixiviado de minério e altos valores de extração (%E = (90,4 \pm 1,1)%) e fatores de separação de cobre em relação aos outros metais ($S_{Cu,M} > 100$) foram obtidos.

Rodrigues e colaboradores (2013) desenvolveram um método seletivo para a extração seletiva de cobalto, níquel e cádmio utilizando o 1N2N como extratante em SAB. Dois sistemas foram avaliados, L64+ Na₂C₄H₄O₆ + H₂O e L64+ LiSO₄ + H₂O, além de fatores físico-químicos como quantidade de extratante, pH, eletrólito formador e CLA. Os melhores fatores de separação para os metais foram obtidos em pH = 3,00 ($S_{Cu,Cd} = 1550$ e $S_{Ni,Cd} = 16700$) e em pH = 1 ($S_{Co,Ni} = 826$) [38].

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Desenvolver um processo ambientalmente seguro para a recuperação hidrometalúrgica de cobre e cobalto a partir de baterias íon-Li descartadas empregando Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB).

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho proposto são:

- Investigar a influência da natureza e concentração dos diferentes agentes extratantes como 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 1-nitroso-2-naftol (1N2N) e

ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272) sobre o comportamento de extração dos íon metálicos estudados;

- Estudar o efeito do pH do meio reacional sobre a recuperação dos metais;
- Estudar a influência dos componentes formadores do SAB (eletrólito) sobre o comportamento de extração dos íons metálicos;
- Estudar o efeito do comprimento da linha de amarração (CLA) do sistema sobre a extração dos íons metálicos;
- Estudar do efeito das massas das fases sobre o comportamento de extração dos íons metálicos;
- Aplicar, sob as condições experimentais ótimas pré-determinadas, o método desenvolvido à amostras de baterias íon-Li descartadas para a recuperação dos metais de interesse.

3. Experimental

3.1. Instrumentação

Para a execução deste trabalho foi utilizado um pHmetro (Hanna, HI 221) equipado com eletrodo de vidro (Hann, HI 1131) para medidas de pH das soluções. Os SAB foram preparados medindo as massas necessárias de FS e FI utilizando-se uma balança analítica (Shimadzu, AY 220), com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. Utilizou-se também uma centrífuga (Excelsa II, FANEN), um banho termostático (Solab, SL152) e um agitador magnético (Velp Scientifica, ARE).

As concentrações de cobre e cobalto foram quantificadas via Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS - Varian, AA-240). A Tabela 54 apresenta os parâmetros operacionais das análises químicas via FAAS. Os padrões das curvas analíticas foram preparados em solução aquosa do copolímero ou do eletrólito formadores do SAB de acordo com as devidas diluições de FS e FI recolhidas. Por exemplo, se a fase superior recolhida para análise apresentasse 50 % (m/m) de polímero e fosse diluída dez vezes, os padrões da curva analítica iriam ser preparados em solução aquosa com concentração de polímero igual a 5 % (m/m). Essa compatibilização entre amostras e padrões é importante, pois elimina efeitos de viscosidade durante a nebulização das amostras no espectrômetro de absorção atômica.

Tabela 4. Parâmetros instrumentais do FAAS para quantificação de cobre e cobalto

Parâmetro	Cobre	Cobalto
Corrente da lâmpada	3 mA	5 mA
Oxidante/Combustível	Ar-Acetileno	Ar-Acetileno
Comprimento de onda	324,7 nm	240,7 nm
Largura de fenda	0,2 nm	0,1 nm
Faixa de trabalho	0-4 mg L ⁻¹	0-2,5 mg L ⁻¹

3.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados para a realização deste trabalho apresentavam grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. O copolímero tribloco L64 ((EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃, massa molar média de 2900 g mol⁻¹ (contendo 40% de óxido de etileno), utilizado na preparação dos SABs e o cloreto de cobre (CuCl₂), foram fabricados pela Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA).

Os reagentes citrato de sódio dihidratado (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O, 99,0%), sulfato de sódio (Na₂SO₄), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de cobalto hexahidratado (CoCl₂·6H₂O), 1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN, C₁₅H₁₁N₃O), nitroso-1-(alfa) naftol-2-(beta) (1N2N, C₁₀H₇NO₂) foram adquiridos juntos à Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). O reagente ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272, 98%) foi obtido da Cytec (New Jersey, USA).

Todos os experimentos foram executados utilizando água deionizada obtida pelo Ultrapore Water Simplicity UV (Millipore).

3.3. Metodologia

3.3.1. Preparação dos SAB

Os SAB utilizados nos experimentos foram preparados a partir de soluções estoque de copolímero e eletrólito. As soluções foram preparadas medindo-se massas específicas, de cada reagente, em balança analítica de precisão, nas respectivas concentrações necessárias para a formação do SAB de acordo com a CLA trabalhada. Os valores de pH necessários para a execução de cada experimento foram ajustados (NaOH ou H₂SO₄) na água utilizada para o preparo das soluções estoque de copolímero e eletrólito.

Em um experimento típico, foram preparados SAB a partir da mistura de 2,000 g da solução estoque de sal e 2,000 g da solução estoque de polímero. Na Tabela 6 encontram-se os valores das composições globais de cada sistema estudado. Inicialmente, os sistemas foram obtidos misturando-se, em tubos de ensaio, quantidades iguais das soluções estoque de copolímero e eletrólitos nos pH apropriados. Este processo variou somente durante os testes para diferentes massas de fases, em que foram avaliadas diferentes proporções entre FI e FS do sistema.

Tabela 5. Concentrações em % (m/m) de polímero (m_p) e sal (m_s) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para os SABs estudados, a 25°C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados [45, 65]

CLA (%m/m)	Global		FS		FI	
	m_p	m_s	m_p	m_s	m_p	m_s
L64 + Na₂SO₄ + H₂O						
33,55	19,97	5,19	34,31	3,10	1,21	8,58
41,83	21,14	5,915	41,73	2,23	0,55	9,60
47,82	24,29	5,70	47,49	1,76	0,47	10,46
50,29	26,59	5,98	49,83	1,33	0,55	11,37
L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O						
42,56	15,06	8,98	42,99	2,84	1,37	11,72

3.3.2. Procedimentos para a extração líquido-líquido e soluções de trabalho

As soluções de trabalho de cobre e cobalto, na concentração de 0,3000 mmol kg⁻¹, foram preparadas utilizando as soluções estoque de sal como solvente. As soluções dos extratantes (PAN, 1N2N e Cyanex 272) foram preparadas usando soluções estoque de copolímero como solvente. Sob essas condições, todos os ensaios foram feitos em duplicata. As análises do branco foram feitas de forma análoga, porém os metais não foram adicionados ao sistema.

Após misturar quantidades equivalentes das soluções de metal e extratante em tubos de ensaio, o sistema foi agitado manualmente por 3 minutos e centrifugado a 2000 rpm por 20 min, para acelerar o processo de separação de fases. Posteriormente, os SAB foram deixados em banho termostático por 12 horas a 25° C, até que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado, o qual foi avaliado pela ausência de turbidez de ambas as fases. Uma alíquota da fase superior ou inferior foi coletada, com auxílio de uma seringa, e diluída para a determinação da concentração dos metais via FAAS.

3.3.3. Otimização das condições experimentais da extração

Primeiramente, para a avaliação das variáveis operacionais, foram executados ensaios de extração com a finalidade de investigar o comportamento de extração de cobre e cobalto, visando uma condição ótima para a separação destes íons metálicos. As variáveis avaliadas foram: a natureza e concentração do extratante, o pH do meio e o eletrólito formador do sistema. Posteriormente, o melhor sistema foi submetido à avaliação do efeito do comprimento da linha de amarração e, em seguida, à variações nas massas das fases sobre a extração de cobre e cobalto.

A porcentagem de extração (%E) dos íons metálicos foi calculada através da Equação 5:

$$\% E = 100 \times \frac{n_{Me}^{FS}}{n_{Me}^T} \quad (\text{Eq. 5})$$

em que n_{Me}^{FS} é o número de mols do íon metálico na fase superior e n_{Me}^T é o número de mols do íon metálico no sistema.

A partir dos valores de %E obtidos é possível calcular o coeficiente de distribuição (D_{Me}) dos íons metálicos que, para sistemas com massas de FS e FI idênticas, é dado pela Equação 6:

$$D_{Me} = \frac{\% E_{Me}}{100 - \% E_{Me}} \quad (\text{Eq. 6})$$

em que $\% E_{Me}$ é a porcentagem de extração do íon metálico.

O fator de separação ($S_{Cu,Co}$), calculado para os íons metálicos de cobre e cobalto, foi obtido através da seguinte equação:

$$S_{Cu,Co} = \frac{D_{Cu}}{D_{Co}} \quad (\text{Eq. 7})$$

em que D_{Cu} e D_{Co} são os coeficientes de distribuição dos íons de cobre e cobalto, nesta ordem.

3.3.3.1. Efeito da natureza do extratante

Os efeitos da natureza e concentração de três extratantes diferentes (Cyanex 272, 1N2N e PAN) foram investigados em termos de porcentagem de extração (%E) de cobre e cobalto. Para cada experimento foi feito um teste similar na ausência de extratante. Durante os estudos, as concentrações dos metais foram mantidas constantes e variou-se apenas a concentração do extratante de acordo com a solubilidade de cada um na solução polimérica. A Tabela 7 apresenta as concentrações de cada tipo de extratante utilizado.

Tabela 6. Concentração dos extratantes estudados em mmol kg^{-1}

Extratante	Concentração no SAB (mmol kg^{-1})					
	0,00	4,50	9,00	13,5	18,0	22,5
Cyanex 272	0,00	4,50	9,00	13,5	18,0	22,5
PAN	0,00	0,450	0,750	1,50	2,25	3,00
1N2N	0,00	0,450	0,750	1,50	2,25	3,00

3.3.3.2. Efeito do eletrólito formador

Para estudar o efeito da natureza do eletrólito formador na %E de cobre e cobalto, foram estudados dois sistemas diferentes (L64 + Na₂SO₄ + H₂O e L64 + C₆H₅Na₃O₇ + H₂O). Os resultados foram analisados em termos de fator de separação ($S_{Cu,Co}$) entre cobre e cobalto para avaliar as melhores condições para a recuperação seletiva dos metais.

3.3.3.3. Influência do pH do meio reacional

Foi avaliada a influência do pH do meio reacional sobre a %E dos metais de interesse. O pH da água deionizada foi ajustado com soluções de NaOH ou H₂SO₄, dependendo da faixa de pH. Posteriormente, essas soluções foram utilizadas como solvente no preparo das soluções estoque do copolímero e do eletrólito, formadoras do SAB. Os valores de pH ajustados foram: 1,00; 6,00 e 11,00. O pH do meio reacional após os ensaios de extração não foi controlado devido à limitações técnicas, especialmente à alta concentração de eletrólitos na FI, a qual impede medidas confiáveis de pH com eletrodo de vidro convencional.

3.3.3.4. Influência do comprimento da linha de amarração

Após a avaliação da influência do pH, natureza e concentração do extratante, natureza do eletrólito formador do sistema, foi avaliada a influência do comprimento da linha de amarração sobre %E de cobre e cobalto. Os estudos anteriores foram feitos na segunda linha de amarração dos diagramas de fase de ambos os SAB avaliados. Os demais CLA avaliados encontram-se na Tabela 5.

3.3.3.5 . Influência das massas de fase

Foi avaliada a influência das massas das fases do SAB na %E de cobre e cobalto. Os resultados também foram avaliados em termos de fator de separação ($S_{Cu,Co}$) entre estes metais. As proporções, em massa, entre FS e FI foram 1:3, 1:2, 1:1, 2:1 e 3:1, nesta ordem.

3.4. Estudos com amostras de baterias íon-Li descartadas

3.4.1. Desmontagem da bateria

As baterias foram desmontadas manualmente, após serem descarregadas com o auxílio de uma resistência de cerâmica. A capa plástica foi removida utilizando-se uma tesoura. Posteriormente, a concha metálica foi retirada utilizando-se uma pequena serra, através de um corte longitudinal. O material interno foi então removido e seco em estufa por 24h, a 60°C. Após a secagem, o material foi desenrolado e cortado em pequenos pedaços com o auxílio de uma tesoura.

3.4.2. Lixiviação da bateria íon-lítio

Foram realizadas duas lixiviações com soluções de H_2SO_4 e H_2O_2 , com razão de 1,0000 g de material sólido para cada 30 mL de solução ($S/L = 1/30$). As soluções possuíam as seguintes concentrações: i) H_2SO_4 6 % (v/v) e H_2O_2 4 % (v/v) [23]; ii) H_2SO_4 10 % (v/v) e H_2O_2 8 % (v/v). Uma lixiviação com água régia ($HCl:HNO_3 = 3:1$, $S/L = 1/10$) também foi executada. Todas as lixiviações foram feitas a 65°C por 60 min, em um balão de destilação com refluxo, sob agitação e aquecimento constantes (Figura 15). Após a lixiviação, todos os metais foram quantificados por FAAS.



Figura 15. Esquema do sistema de refluxo utilizado nas lixiviações da bateria íon-lítio

3.4.3. Precipitação de metais utilizando hidróxidos

Além de cobre e cobalto, foram quantificadas grandes quantidades de alumínio e lítio no lixiviado de bateria. Como o alumínio pode competir com cobre e com o cobalto pelos sítios de coordenação do extratante, este interferente foi separado via precipitação seletiva, utilizando-se NH_4OH ou NaOH , através de ajuste de pH, auxiliado por pHmetro. Após a precipitação, os íons metálicos presentes no sobrenadante foram quantificados via FAAS.

Além disso, a presença de lítio no lixiviado não é um problema significativo para a extração seletiva em SAB, pois trata-se de um cátion formador de vários tipos de sistemas bifásicos [66-68], portanto este cátion se concentra na fase rica em sal. Outro ponto importante, é que em uma possível etapa de eletrorrecuperação hidrometalúrgica, o lítio não interfere na seletividade do processo.

3.4.4. Efeito da diluição do lixiviado de bateria na recuperação de cobre e cobalto

Após a precipitação do alumínio, foi construída uma curva de extração para $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ com diferentes diluições do lixiviado de bateria íon-Li em SAB, com o

objetivo de determinar qual o melhor fator de diluição para a separação/recuperação dos analitos. Os fatores de diluição avaliados foram: 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30. Nesta etapa, a solução de eletrólito formadora do SAB foi preparada utilizando-se o licor diluído como solvente.

3.4.5. Recuperação hidrometalúrgica empregando extrações sucessivas

Depois de estabelecidas as condições ótimas para a separação de Co^{2+} e Cu^{2+} , o licor da lixiviação da bateria íon-lítio foi submetido a sucessivas etapas de extrações em SAB. Neste estudo, foram preparados 15,0000 g de solução de copolímero contendo o extratante na concentração ótima e 15,0000 g da solução de eletrólito, utilizando o licor como solvente, em um tubo de centrifuga do tipo Falcon. Em seguida, o tubo foi agitado por 3 minutos, centrifugado por 25 minutos a 2000 rpm e deixado em banho termostático por 12h a 25°C. A finalidade da etapa de extrações sucessivas foi aumentar o fator de separação entre os íons metálicos de interesse. Em seguida, uma alíquota da fase inferior foi recolhida e diluída para quantificação dos analitos.

A fase superior foi cuidadosamente recolhida e reservada para a segunda etapa de extração. Nesta, um novo SAB foi preparado, composto por 11,0000 g da fase superior recolhida na etapa anterior e 11,0000 g de uma nova fase inferior. Todo o procedimento de extração foi novamente executado, quantificando as concentrações dos íons metálicos na fase inferior resultante (via FAAS). Novamente, a fase superior resultante foi reservada para a próxima etapa de extração.

Todo o procedimento descrito foi repetido por mais três vezes. No total, foram realizadas 5 etapas de extrações sucessivas.

De um modo geral, a Figura 16 representa um esquema geral para a extração de metais provenientes do lixiviado de bateria íon-lítio.

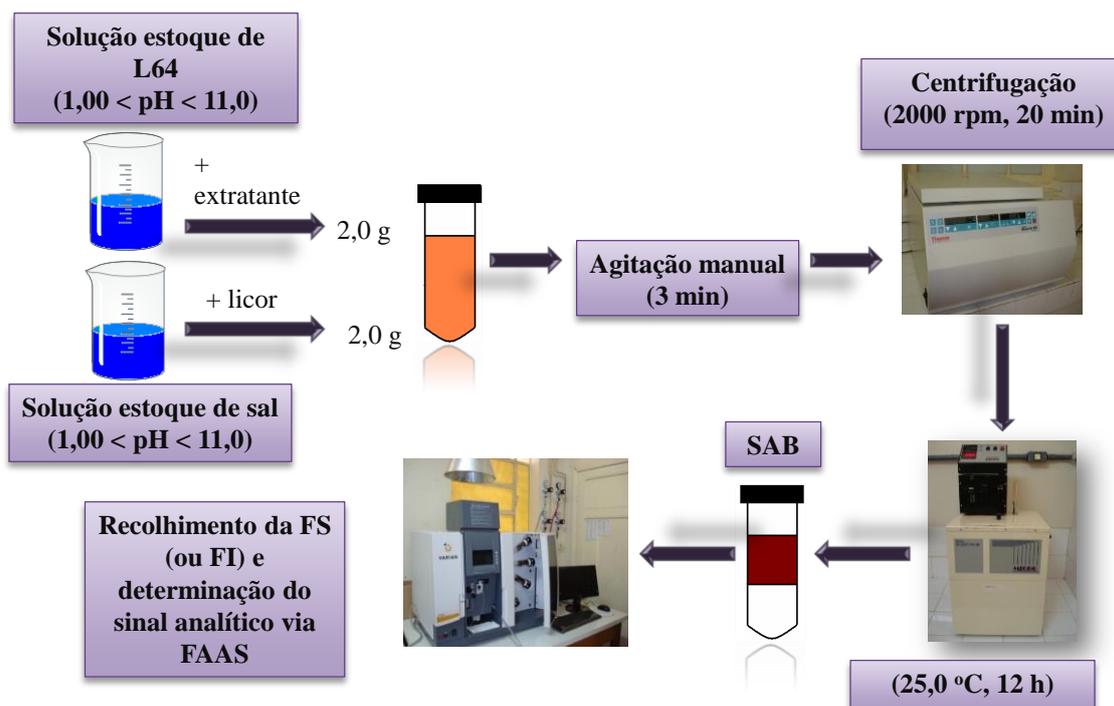


Figura 16. Representação esquemática do procedimento experimental desenvolvido.

3.4.6. Stripping (Reextração ácida) do Cu^{2+} em SAB

O *stripping* do Cu^{2+} foi realizado utilizando HNO_3 , em concentrações variando de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ no SAB. Este experimento teve como objetivo desfazer a ligação Cu-PAN e disponibilizar o cátion metálico novamente em uma fase inferior pura, para uma possível etapa posterior de eletrorecuperação. A eficiência do *stripping* (%S) é definida como:

$$\%S = \frac{[\text{Cu}]_{FI}}{[\text{Cu}]_{FS}}$$

onde $[\text{Cu}]_{FI}$ e $[\text{Cu}]_{FS}$ são as concentrações de Cu(II) nas fases inferior e superior, respectivamente.

4. Resultados e Discussão

4.1. Comportamento de extração de íons metálicos em SAB

O processo de extração de cátions metálicos com a utilização de extratantes em SAB é um comportamento que envolve diversas etapas. As Figuras 17A e 17B, apresentam o comportamento de extração dos íons metálicos Co(II) e Cu(II) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O. Os valores estão representados em função da quantidade do agente extrator PAN no sistema (expressa em termos razão molar entre o PAN e o metal) em pH igual a 6,00.

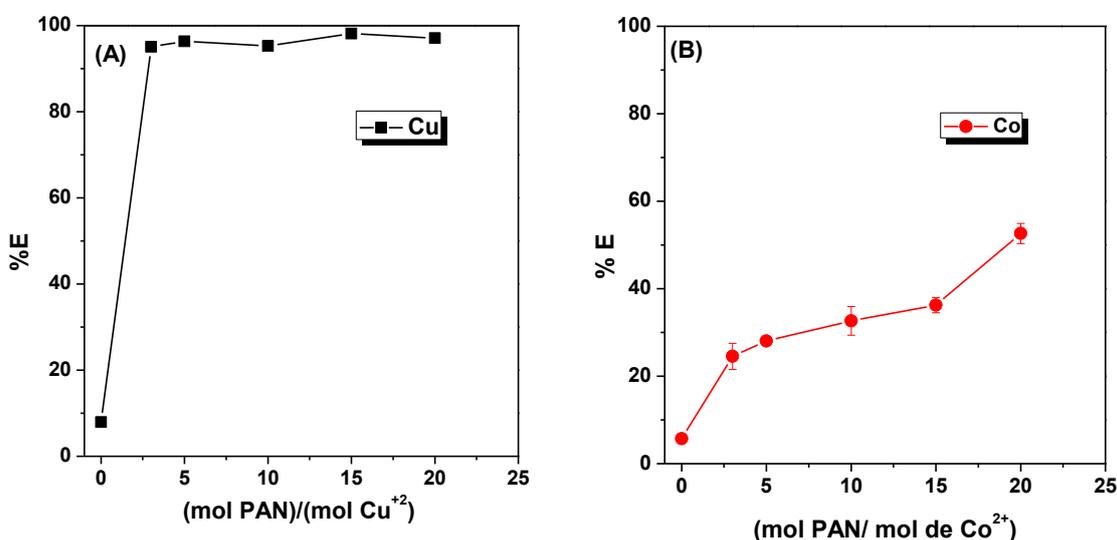


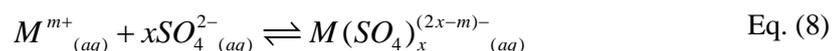
Figura 17. Comportamento de extração de Cu²⁺ (A) e Co²⁺ (B) utilizando o extrator PAN em pH igual à 6,00 em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O, CLA = 41,83 % (m/m).

Inicialmente, nota-se que na ausência de PAN os íons metálicos não foram extraídos para a fase superior do sistema (%E < 8%). Embora os íons metálicos se encontrem na fase inferior do SAB, os valores de %E para o cobalto são maiores que os valores obtidos em um outro trabalho publicado na literatura, em que foi empregado o copolímero tribloco L35 [58]. Neste trabalho, os valores de %E obtidos na ausência de extratante foram praticamente nulos (%E ~ 0). Essa diferença entre os resultados mostram que a natureza do copolímero L64 é um importante fator para a melhoria da

eficiência de extração de metais em SAB. No entanto este fenômeno ainda necessita de estudos mais aprofundados.

A partir de uma quantidade de PAN três vezes maior que a de Cu(II), esta espécie se concentra preferencialmente na FS no SAB (%E > 95%). Por outro lado, para os íon Co(II), apenas a partir de concentrações do PAN 20 vezes maior que a do íon metálico, foi observada uma %E maior que 50%.

Na ausência do extrator (PAN), a maioria dos íons metálicos ficaram concentrados na fase inferior do SAB, rica em eletrólito. Este comportamento pode estar associado a interações entre os cátions metálicos com os ânions sulfato favorecendo a formação de espécies complexas conforme representado nas equações 8 e 9 :

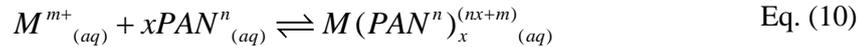


$$K_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}}^{\ominus} = \frac{\gamma_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}} \cdot [M(SO_4)_x^{(2x-m)-}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}]^x} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde $K_{M(SO_4)_x^{(2x-m)-}}^{\ominus}$ é a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-sulfato, γ_X é o coeficiente de atividade da espécie iônica X e [X] é a concentração da espécie iônica X (X= M^{m+} , SO_4^{2-} ou $M(SO_4)_x^{(2x-m)-}$). A constante de formação descreve a relação entre a concentração do complexo metálico e as concentrações dos íons metálicos e ligantes livres em solução. Além disso, a constante de estabilidade é dependente da estrutura eletrônica da espécie metálica central. Quanto maior o valor de K, maior a estabilidade termodinâmica do complexo formado com o ânion sulfato. Por conseguinte, a eficiência de extração do metal será inversamente proporcional à constante de formação do complexo, considerando apenas interações metal-sulfato. Os valores para as constantes de formação dos complexos metal-sulfato

(expressos em log K) para os íons Cu(II) e Co(II) são iguais a 2,34 e 2,5, respectivamente.

O aumento da concentração de PAN no sistema gera a formação de novos complexos, influenciando o comportamento de partição dos íons Cu(II) no SAB, favorecendo a extração destes íons. Em contrapartida, a extração dos íons Co(II) é pouco afetada pela presença de PAN e apresentou valores de %E > 50% apenas para concentrações de PAN 20 vezes maiores que a do metal. A partir da proporção (mol PAN)/(mol Cu²⁺) igual a 3, a extração dos íons Cu(II) foi maior que 90%. Este aumento ocorreu devido à formação de novos complexos entre os íons metálicos e o PAN. As espécies metal-PAN possui um caráter conhecidamente hidrofóbico, considerando-se a baixa solubilidade do complexante PAN em água, o complexo se concentra na fase rica em L64, onde existem micelas com um núcleo hidrofóbico, capazes de interagir com espécies insolúveis em água. O processo de formação do novo complexo e a constante de estabilidade são representados pelas equações 10 e 11:



$$K^{\ominus}_{M(PAN^n)_x^{(nx+m)}} = \frac{\gamma_{M(PAN^n)_x^{(nx+m)}} \cdot [M(PAN^n)_x^{(nx+m)}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{PAN^n} \cdot [PAN^n]^x} \quad \text{Eq. (11)}$$

em que $K^{\ominus}_{M(PAN^n)_x^{(nx+m)}}$ é a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-PAN (onde n é a carga líquida da molécula que pode variar de acordo com o pH do meio reacional), γ_X é o coeficiente de atividade da espécie iônica X e [X] é a concentração da espécie iônica X ($X = M^{m+}$ ou PAN^n ou $M(PAN^n)_x^{(nx+m)}$). Os valores das constantes de formação dos complexos metal-PAN (expressos em log K) para os íons Cu(II) e Co(II) são, respectivamente: 16 e 12 [69].

Assim, a extração de um íon metálico para a fase superior é governado por dois fatores principais. O primeiro deles é a competição entre os complexantes SO_4^{2-} e PAN pelo metal, de modo que quanto maior a diferença entre os valores das constantes de formação destes complexos, mais favorecida será a formação de uma das espécies. A diferença entre os valores de K para os complexos com sulfato e PAN estão de acordo com os resultados obtidos neste estudo. Tendo como exemplo o íon Cu(II), é notável que existe uma grande diferença entre essas constantes e, por conseguinte, em comparação ao Co(II), o cobre apresentou uma grande eficiência de extração utilizando uma menor quantidade de PAN.

O segundo fator responsável pela extração de um íon metálico é a interação do complexo formado com as macromoléculas do copolímero presente na FS. Neste âmbito, à medida que o complexo metal-PAN se forma ele é particionado para a fase rica em polímero, o equilíbrio da reação (apresentado na equação 11) é deslocado no sentido da formação de mais complexos metal-PAN. A Figura 18 ilustra este comportamento em SAB, este fenômeno pode ser relacionado como um incremento na eficiência de extração com adição de PAN ao sistema $L64 + Na_2SO_4 + H_2O$.

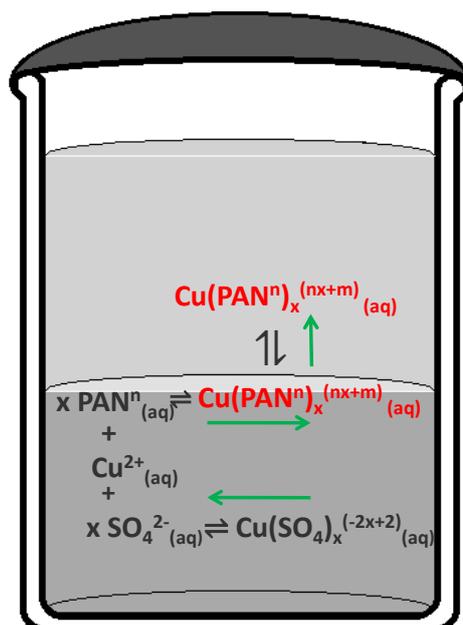


Figura 18. Equilíbrio entre as espécies M^{m+} , SO_4^{2-} , $M(\text{SO}_4)_x^{(2x-m)-}$, PAN^n e $M(\text{PAN}^n)_x^{(nx+m)}$ em $\text{SAB L64} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

É importante salientar que a proposta de mecanismo discutida acima pode ser utilizada para explicar a partição dos íons metálicos em presença de outros extratantes em qualquer tipo de SAB formado por polímero e eletrólito, como por exemplo, o sistema formado por L64 + Citrato de sódio + H_2O .

4.2. Otimização das condições operacionais

Na primeira etapa deste trabalho foram realizados ensaios para avaliar o comportamento de extração dos íons Cu(II) e Co(II) em SAB diante de variáveis operacionais como: (i) natureza e concentração do agente extrator (PAN, Cyanex 272 e 1N2N); (ii) influência do pH (1,00; 6,00 e 11,00) do meio reacional; (iii) efeito da natureza do eletrólito formador do SAB (Na_2SO_4 e citrato de sódio); (iv) efeito do comprimento da linha de amarração e (v) efeito das massas das fases do sistema. Todas as avaliações tinham como finalidade encontrar a melhor condição para a separação

quantitativa dos cátions Cu(II) e Co(II), para posterior aplicação do método em amostras reais de lixiviado de baterias íon-lítio.

4.2.1. Efeito da natureza do agente extrator

Conforme discutido no item 4.1.1, o extratante tem um papel fundamental na extração de íons metálicos em SAB, pois ele é o responsável em formar um complexo com o analito, o qual irá particionar para a FS do sistema. As Figuras 19A, 19B e 19C apresentam o comportamento de extração dos íons metálicos Cu(II) e Co(II) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O na presença dos extratantes hidrofóbicos Cyanex 272, PAN e 1N2N, respectivamente. Os valores estão representados em função da quantidade do agente extrator no sistema (expressa em (mol extratante)/(mol do metal)) em pH igual a 6,00.

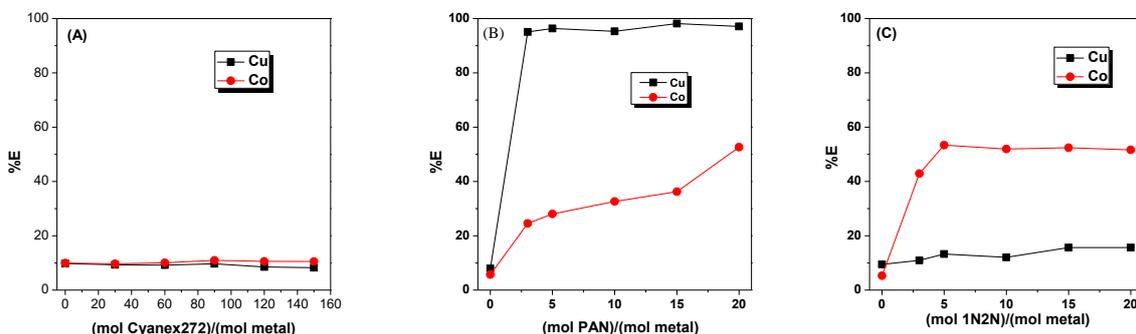


Figura 19. Comportamento de extração de Cu(II) e Co(II) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA=41,83% m/m) em pH=6,00 utilizando extratante Cyanex 272 (A), PAN (B) e 1N2N (C)

A escolha dos extratantes foi feita baseada em uma revisão da literatura. O Cyanex 272 é amplamente utilizado na extração líquido-líquido tradicional para a recuperação de Co(II) [22, 24, 70]. Já o PAN apresentou excelentes resultados de extração para a recuperação de Cu(II) [64] e o 1N2N já foi empregado como extratante seletivo para recuperação de Co(II) [58], ambos em SAB.

A partir da análise da Figura 18A, é possível notar que a adição do agente extrator Cyanex 272 no sistema praticamente não afetou o comportamento de extração dos metais (%E < 10) e os íons metálicos se concentraram na fase rica em eletrólito. A partir da Figura 18C, é possível constatar que a adição de 1N2N no sistema pouco afeta a extração de Cu(II) (%E < 15%), no entanto a partir de uma quantidade de 1N2N cinco vezes maior que a de Co(II), estes íons foram particionados para a fase superior do sistema (%E > 52%). Tal comportamento já era esperado devido aos resultados apresentados na literatura empregando este extrator para a recuperação de Co(II) [58].

A Figura 19B ilustra um comportamento interessante e compatível com o objetivo deste trabalho, no que diz respeito à recuperação seletiva de cobre e cobalto. Após a análise dos resultados, verifica-se que a adição do PAN ao sistema, a partir de concentrações 3 vezes maior que a de Cu(II), resulta em uma porcentagem de extração maior que 95% para este íon metálico. No entanto, a presença do extratante no sistema não afeta significativamente a extração dos íons Co(II), sob esta condição, e o mesmo se concentra na fase rica em eletrólito (%E < 26%). Este comportamento só é alterado para concentrações de PAN vinte vezes maior que a de Co(II) (%E ~53%).

Considerando-se os resultados obtidos o agente extrator PAN foi escolhido para a separação entre Cu(II) e Co(II), proporcionando um valor de $S_{Cu/Co} = 94,5$; com razão molar entre os extratantes e os metais igual a 15.

4.2.2. Influência do pH do meio reacional

Os gráficos das Figuras 20A e 20B apresentam a influência do pH do meio na extração dos cátions Cu(II) e Co(II) na presença de PAN em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O. É interessante salientar que o valor do pH do meio refere-se ao pH da água que foi utilizada como solvente na preparação das soluções estoque de L64 e sal, conforme descrito no item 3.3.1.

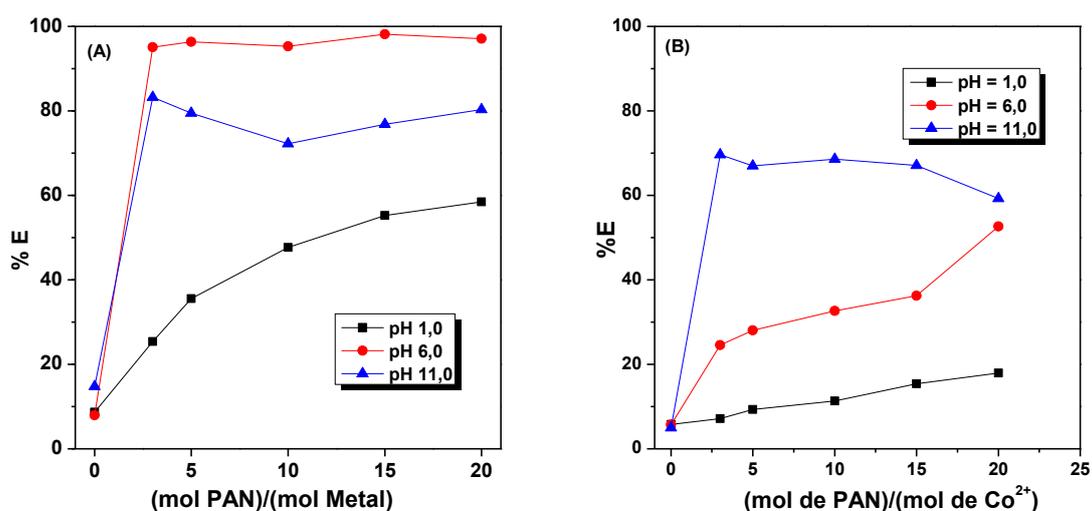


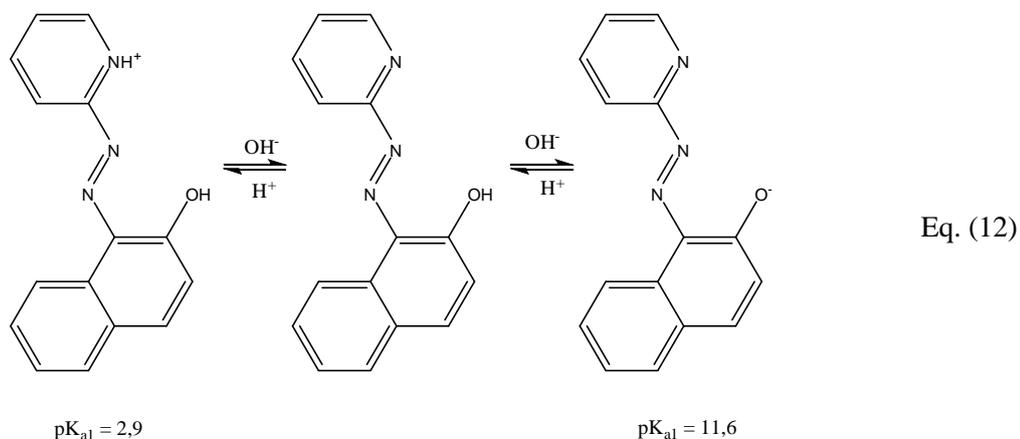
Figura 20. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu²⁺(A) e Co²⁺ (B) na presença do agente extrator PAN utilizando SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 41,83 % (m/m))

Embora os metais apresentem diferentes comportamentos de extração, pode-se observar que em pH = 1,00 a extração é menos acentuada. A partição dos cátions de Co(II) é fortemente influenciada pelas alterações de pH do meio e foram obtidos valores de porcentagem de extração próximos a 75% em pH = 11,0. O comportamento do íon Cu(II) também foi influenciado pelo pH do meio, contudo em pH = 6,00 foram obtidos maiores valores de extração (%E > 95%). Em termos de separação entre Cu(II) e Co(II), estes resultados correspondem a um valor de fator de separação ($S_{Cu/Co}$) igual a 94,5., para concentrações de PAN 15 vezes maior que a dos metais. O cobre apresentou comportamento semelhante ao relatado na literatura [64], em que o PAN foi empregado

(B)

como agente extrator na recuperação deste analito, onde foi possível atingir extrações quantitativas (%E = 100%).

O efeito do pH na extração dos cátions Cu(II) e Co(II) pode estar associado à dependência da carga líquida da molécula do extratante PAN com a concentração de H⁺ e OH⁻ no meio. A formação da espécie metal-complexo é dependente do pH, uma vez que as moléculas de PAN coexistem em três formas, como mostrado pelo equilíbrio exposto na equação 12.



Eq. (12)

Em meio ácido, o grupo piridil da molécula de PAN, que é um dos principais sítios de interação com o íon metálico, está protonado (pK_{a1} = 2,9 [64]) dificultando a reação de complexação. À medida que a concentração de hidroxilas aumenta ocorre a desprotonação da molécula (pK_{a2} = 11,6 [64]), gerando uma espécie com carga negativa, que interage de forma mais intensa com o íon metálico favorecendo a formação do complexo metal-PAN. No entanto, em meio fortemente alcalino, este processo pode ser afetado pela formação do complexo metal-OH, gerando uma competição entre os grupos OH⁻ e PAN pelo metal, podendo prejudicar a partição dos íons metálicos para a FS do sistema.

As Figuras 21A e 21B, mostram a influência do pH no comportamento de extração dos íons Cu(II) e Co(II) empregando o agente extrator 1N2N em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O.

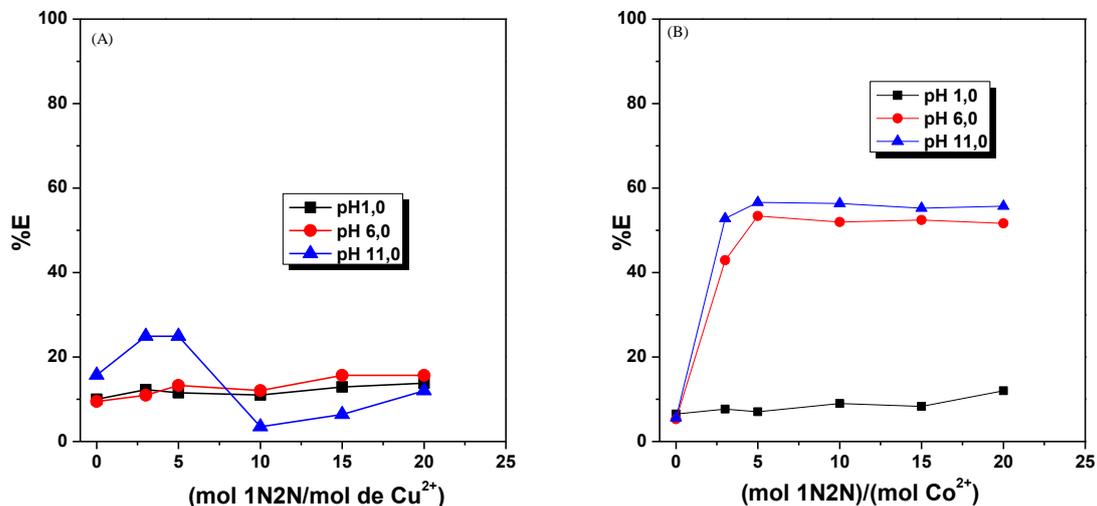


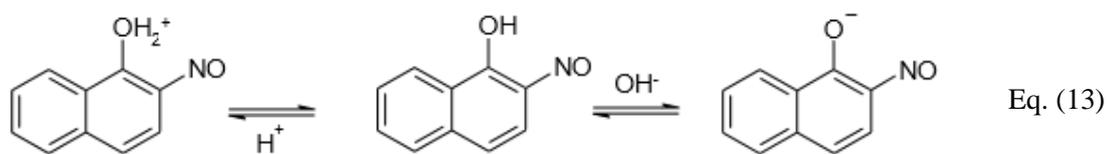
Figura 21. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu²⁺(A) e Co²⁺ (B) na presença do agente extrator 1N2N utilizando SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA=41,83 % (m/m))

(B)

Em pH = 1,0, para ambos os íons metálicos estudados, observa-se que não ocorre partição preferencial para a fase superior do sistema (%E < 13%). A extração dos íons Cu(II) não sofre influência significativa com a variação do pH do meio e com a quantidade de agente extrator adicionado, concentrando-se, em todos os casos, na fase inferior do sistema. No entanto, o comportamento de extração dos cátions Co(II) sofre alteração com as mudanças no pH do meio e se concentram na FS do sistema (%E > 55%), em valores pH iguais a 6,00 e 11,0. O comportamento de extração do cátion Co(II) frente ao 1N2N já era esperado devido à grande estabilidade do complexo Co-1N2N, já relatado na literatura [58], em que este íon metálico foi extraído eficientemente para a FS do SAB (%E = 100%).

Analogamente às moléculas de PAN, a formação de complexos metal-1N2N também é influenciada pelo pH do meio e a estrutura da molécula de 1N2N sofre

alterações com a variação da concentração de H^+ no meio, conforme o equilíbrio mostrado na equação 13.



A presença de íons hidroxila acarreta a desprotonação da molécula de 1N2N ($pK_{a2} = 7,63$ [58]) gerando uma espécie de carga líquida negativa. A interação entre o metal e o sítio de complexação da molécula de 1N2N será mais efetiva, favorecendo a formação de espécies metal-1N2N que serão particionadas para a fase superior do sistema.

É importante frisar que a utilização do agente extrator Cyanex 272 não gerou resultados de extração relevantes com as variações do pH do meio e ambos os cátions estudados se concentraram na fase do sistema rica em eletrólito (Anexo I).

Diante dos resultados obtidos, o pH do meio igual a 6,00 apresentou-se como a melhor condição para a separação entre Cu(II) e Co(II), fornecendo $S_{Cu/Co} = 94,5$.

4.2.3. Efeito da natureza do eletrólito formador

O efeito do tipo de eletrólito formador do SAB, mostrado na Figura 22, é um fator importante para a %E dos íons metálicos.

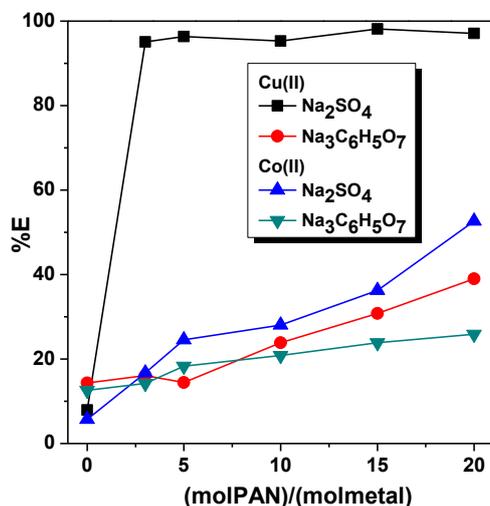


Figura 22. Efeito do eletrólito formador do SAB na extração de Cu(II) e Co(II) na presença de PAN, em pH=6,00

Os estudos foram realizados em diferentes sistemas, porém utilizando valores de CLA semelhantes, para que as diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases de ambos os SAB sejam da mesma ordem de grandeza. É possível observar que, especialmente para os íons Cu(II), existe um forte efeito da natureza do eletrólito formador sobre a extração dos cátions metálicos. Em SAB constituído por L64 + Na₂SO₄ + H₂O foram obtidos valores de %E significativamente superiores quando comparados aos valores de %E apresentados em SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O.

Como ambos os SAB estudados eram constituídos por sais de sódio, acredita-se que o efeito do eletrólito está associado às interações entre o ânion do sal formador do SAB e o cátion metálico. Portanto, quanto mais intensa a interação metal-ânion, maior será a tendência do íon metálico permanecer na fase inferior do sistema.

Os valores das constantes de formação dos complexos de Cu(II) e Co(II) com o ânion citrato (expressos como $\log K$) são iguais a 14,2 e 12,5 [71], respectivamente. Ao passo que estes valores para os complexos com sulfato correspondem a 2,34 e 2,5 [71]; para Cu(II) e Co(II), respectivamente. Dessa forma, fica claro que a complexação dos cátions metálicos pelo ânion citrato é significativamente mais intensa quando comparada ao ânion sulfato, o que justifica os menores valores de %E para SAB constituído pela eletrólito $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Diante dos resultados obtidos, nota-se que o ânion sulfato possibilitou uma melhor separação dos cátions metálicos estudados, possibilitando uma maior extração do íon Cu(II) pelo agente extrator PAN para a fase superior do sistema e concentrando o íon Co(II) na fase inferior.

4.2.4. Efeito do Comprimento da Linha de Amarração

O efeito do comprimento da linha de amarração (CLA) é um importante parâmetro para o estudo do comportamento de extração de íons metálicos em SAB e a modulação desta variável pode influenciar bastante na extração e/ou separação de íons metálicos [38]. A Figura 23 ilustra este efeito para a extração de Co(II) e Cu(II) em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O na presença de PAN em $\text{pH} = 6,0$ em função do CLA (variando de 33,55 a 50,29 % (m/m)).

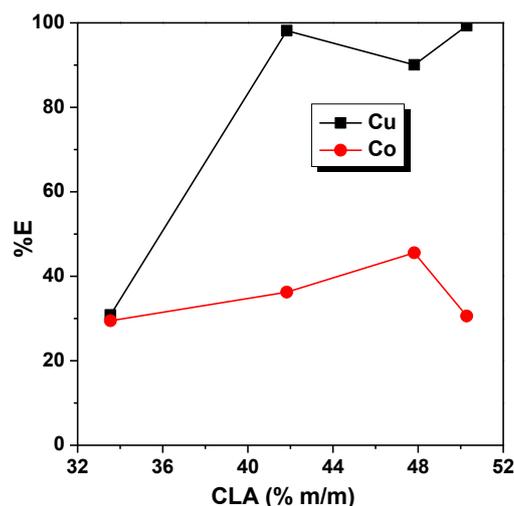


Figura 23. Efeito do CLA na Extração de Cu(II) e Co(II) em L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH=6,00 na presença de PAN (3 mmol kg⁻¹)

Nota-se que à medida que o valor do CLA aumenta, o íon Co(II) mantém a tendência de se concentrar na FI, com %E variando de 30% a 45%. Por outro lado, o íon Cu(II) tende a ser concentrado na fase superior do sistema com %E variando de 30,8% a 99,3%. O incremento na %E dos íons Cu(II) utilizando o agente extrator PAN em sistemas formados pelo copolímero L64 já foi relatado em um trabalho da literatura [28], no qual que foi estudado a partição deste complexo em função do CLA em diferentes sistemas.

Os estudos anteriores mostraram que o complexo Cu-PAN possui grande afinidade pela fase rica em polímero, enquanto os íons Co(II) tendem a permanecer na fase rica em eletrólito. À medida que o CLA aumenta, torna-se maior a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases (representadas pelas composições das mesmas), por conseguinte, as FI e FS tornam-se cada vez mais distintas entre si aumentando a extração de cobre e cobalto para as fases ricas em polímero e eletrólito, respectivamente. De um modo geral, o aumento do CLA intensifica as interações específicas entre as espécies Cu-PAN e as macromoléculas presentes na FS do sistema,

gerando maior partição do complexo para esta fase, ao passo que a complexação do íon Co(II) pelo ânion sulfato também ocorre em maior extensão devido ao aumento da concentração de sal no SAB, o que propicia maior concentração deste metal na FI.

Assim, diante dos resultados obtidos, o valor de CLA = 50,29% m/m foi escolhido para a separação entre Cu(II) e Co(II), fornecendo valor de $S_{Cu,Co} = 321,62$.

4.2.5. Efeito das massas das fases do SAB

Em seguida, foi realizado um estudo do efeito da razão mássica entre as fases do SAB sobre a separação de Cu(II) e Co(II). A tabela 8 sumariza os resultados obtidos em termos de fator de separação ($S_{Cu/Co}$) para o cobre e o cobalto em SAB composto por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, na presença de PAN em pH = 6,0 em função de diferentes razões de massas de fase.

Tabela 7. Efeito das massas de fases na Extração de Cu(II) e Co(II) em SAB formado por Na₂SO₄ + L64 + H₂O na presença de PAN em pH=6,00 e CLA = 50,29% m/m.

FI:FS	%E _{Cu}	%E _{Co}	$S_{Cu/Co}$
3:1	71 ± 1	41,9 ± 8,2	3,51
2:1	85 ± 4	54,1 ± 1,1	4,81
1:1	99 ± 1	30,6 ± 2,5	321,62
1:2	88,8 ± 3,4	73,4 ± 1,3	2,88
1:3	91,6 ± 2,4	99,7 ± 2,2	0,25

Pelos resultados apresentados pela Tabela 8, é possível observar que em uma condição de massas das fases iguais, foi obtido um fator de separação ($S_{Cu/Co}$) igual a 321,62, o qual é consideravelmente maior que aqueles obtidos para as demais razões de massas de fases estudadas.

A dependência entre extração/separação dos analitos e a razão mássica entre as fases, aparentemente, é um compromisso entre dois fenômenos distintos. A diminuição

da quantidade de FS do SAB ocasiona um decréscimo na extração de Cu(II), pois sob estas condições existem menos sítios disponíveis nesta fase para que ocorra a interação entre o complexo Cu-PAN e a macromolécula de copolímero, o que prejudica a separação entre cobre e cobalto. Todavia, o aumento da quantidade de FS em relação à FI, apesar de acentuar a extração do íon Cu(II), também ocasiona um aumento da eficiência de extração de Co(II) para a fase rica em copolímero, que sob estas condições, é capaz de concentrar uma maior quantidade de espécie metálica antes de se saturar energeticamente.

Assim, dentre os níveis avaliados, um SAB com razão mássica de fases igual a 1 (massa FI = massa FS) apresentou melhor separação entre os cátions metálicos ($S_{Cu/Co} = 321,62$) por se tratar de uma condição experimental intermediária entre os dois processos antagônicos supracitados.

4.3. Ensaios de extração com amostras de baterias íon-Li descartadas

Após a definição das melhores condições para a separação de cobre e cobalto, a metodologia foi aplicada para a extração seletiva destes íons metálicos diretamente no licor do lixiviado da bateria íon-lítio.

Primeiramente, foram avaliados diferentes agentes lixiviantes com a finalidade de se obter um licor com maiores teores de cobre e cobalto possíveis. Em seguida, foram realizados ensaios para a precipitação de alumínio. Posteriormente, o licor obtido foi submetido à testes de extração em SAB como: (i) separação de Cu(II) e Co(II) para diferentes diluições do licor do lixiviado; (ii) extrações sucessivas e (iii) reextração ácida (*stripping*).

4.3.1. Testes de lixiviação de baterias íon-lítio descartadas

No estudo da extração seletiva de Cu(II) e Co(II) a partir de baterias íon-lítio descartadas, inicialmente foi realizada a lixiviação ácida deste material em diferentes condições. Nesta etapa foram feitos testes com diferentes soluções lixiviantes e, para obtenção de um licor concentrado de baterias íon-lítio, todo o material interno da bateria foi submetido a esse processo, exceto a capa metálica.

Três diferentes condições para a lixiviação do material foram avaliadas. Primeiramente, foi feita uma lixiviação utilizando solução de H₂SO₄ 6 % (v/v) e H₂O₂ 4 % (v/v), em balão de destilação sob refluxo à 65°C, e agitação constante, com razão sólido/líquido igual a 1/30 g mL⁻¹. Vale ressaltar que estas condições de lixiviação já foram descritas na literatura [23], para a extração de cobalto via ELT. Além disso, utilizou-se uma mistura de H₂SO₄ 8 % (v/v) e de H₂O₂ igual à 8 % (v/v), fixando os demais parâmetros utilizados na lixiviação anterior. E por fim, foi realizado um ensaio de lixiviação empregando água régia como agente lixiviante, na proporção sólido/líquido igual 1/10 g mL⁻¹ sob refluxo, à 65°C e agitação constante.

A Tabela 9 resume os teores dos principais componentes da bateria íon-lítio obtidos no licor do lixiviado após os testes. Todas as medidas foram feitas via FAAS.

Tabela 8. Teores (% (m/m)) dos principais componentes determinados no lixiviado de bateria íon-lítio neste trabalho

Componente (%m/m)	Solução Lixivante		
	H ₂ SO ₄ 6%v/v + H ₂ O ₂ 4%v/v	H ₂ SO ₄ 10%v/v + H ₂ O ₂ 8%v/v	Água Régia
Co	13,7 ± 3,6	11,2 ± 0,3	11,8 ± 0,2
Cu	1,29 ± 0,01	0,23 ± 0,02	9,36 ± 0,05
Li	1,687 ± 0,004	2,03 ± 0,01	2,29 ± 0,02
Al	3,79 ± 0,02	3,66 ± 0,01	4,4 ± 0,1

Como o objetivo do trabalho é desenvolver uma nova etapa de separação hidrometalúrgica entre cobre e cobalto, é desejável que a etapa de lixiviação seja capaz de extrair o máximo destes metais da bateria íon-Li e que os demais concomitantes não estejam presentes no lixiviado em quantidades significativas. Pelos resultados apresentado na Tabela 9, nota-se que em todas as lixiviações não houve diferença significativa na quantidade de lítio e alumínio no licor do lixiviado. Todavia, os teores dos metais de interesse na solução final, sobretudo cobre, é fortemente dependente do tipo de mistura empregada na lixiviação.

Os teores de cobalto no lixiviado variaram entre 11,2 e 13,7%, de acordo com a mistura ácida empregada. Estes valores estão de acordo com trabalhos previamente publicados na literatura na lixiviação deste tipo de material [23]. Para cobre, a eficiência de remoção deste metal da bateria apresentou grande variação (0,2 a 9,4%), onde a solução de água régia se mostrou mais adequada para a lixiviação deste metal e, portanto, foi escolhida no desenvolvimento do método.

É importante ressaltar que não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que apresentasse uma lixiviação eficiente de cobre como o trabalho proposto. Geralmente, o Cu(II) não era lixiviado em quantidades apreciáveis [23], ou as folhas de cobre do anodo eram retiradas manualmente [22]. Porém, do ponto de vista de aplicação em larga escala, a retirada manual do anodo de cobre é inviável, pois este componente da bateria se encontra envolto por várias camadas do catodo. Assim, o ideal é tornar o processo hidrometalúrgico o mais simples possível, e isso passa por lixiviar todo o material da bateria de forma conjunta e separar os elementos de interesse em uma etapa seguinte de extração.

4.3.2. Precipitação de alumínio utilizando NH₄OH

Conforme pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela 9, o liciviado obtido possui quantidade significativa de alumínio, cuja presença poderia impedir a separação eficiente de Co(II) e Cu(II), sendo extraído juntamente com estes íons. Além disso, o alumínio é um potencial interferente em uma possível etapa posterior de eletrodeposição hidrometalúrgica de cobre e/ou cobalto. Dessa forma, ensaios de precipitação no licor obtido após a lixiviação com água régia foram realizados, para a precipitação dos íons alumínio na forma de hidróxido, empregando NH₄OH.

Inicialmente, o licor continha 0,44 g L⁻¹ de Al; 0,23 g L⁻¹ de Li; 1,19 g L⁻¹ de Co e 0,94 g L⁻¹ de Cu. A Tabela 10 ilustra a concentração dos íons metálicos no licor após a precipitação de hidróxidos, através de ajuste de pH, até pH = 5,00.

Tabela 9. Concentrações de Li, Al(III), Co(II) e Cu(II) após precipitação com hidróxidos utilizando NH₄OH

Elemento	Concentração (g L⁻¹) inicial	Concentração (g L⁻¹) após precipitação
Al	11,8 ± 0,2	0,06 ± 0,01
Li	9,36 ± 0,05	0,22 ± 0,02
Co	2,29 ± 0,02	1,11 ± 0,04
Cu	4,4 ± 0,1	0,77 ± 0,02

Os dados da Tabela 10 mostram que foi possível retirar grande parte do alumínio presente no licor, com concentração passando 0,44 para 0,06 g L⁻¹, aproximadamente 86%. As concentrações de cobre e cobalto não diminuíram de forma significativa, menos de 6% para o Co(II) e 18% para o Cu(II). Além disso, o teor de lítio também não apresentou variação considerável.

A escolha do NH_4OH como agente precipitante foi feita baseada em um trabalho previamente descrito na literatura [23], o qual empregou este reagente para precipitação de hidróxido de alumínio até $\text{pH} = 5,00$, sem ocorrências de perdas significativas do íon Co(II) no licor ($< 7\%$). Além disso, o íon amônio forma complexos estáveis com o íon Cu(II) ($\log K_1 = 4,04$; $\log K_2 = 3,43$; $\log K_3 = 2,80$; $\log K_4 = 1,48$) dificultando a precipitação do mesmo como hidróxido [71]. Finalmente, vale salientar que a presença do íon lítio no licor não é considerada um interferente, uma vez que se trata de um cátion formador de vários tipos de SAB [45, 66, 67] e, portanto, se concentra na FI do sistema, além de não ser um interferente em uma possível etapa de eletrorrecuperação.

4.3.3. Efeito da diluição do licor na extração de Cu(II) e Co(II)

Após a precipitação de alumínio, presente no licor do lixiviado de baterias íon-lítio, a solução foi submetida a testes de extração seletiva de Cu(II) e Co(II) em SAB aplicando-se as condições ótimas previamente estabelecidas na etapa de otimização. Vale ressaltar que, neste estudo, o licor de lixiviação foi utilizado como solução para o preparo da solução de eletrólito formadora do sistema, como descrito no item 3.4.4. Ou seja, a amostra foi empregada como o solvente da fase inferior do SAB, o que é mais coerente do ponto de vista de aplicação em uma rota hidrometalúrgica.

A Figura 24 ilustra a %E de Cu(II) e Co(II) em função do fator diluição do licor (variando de 0 a 30 vezes) em SAB $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{L64} + \text{H}_2\text{O}$ em $\text{pH} = 6,00$ na presença de PAN e $\text{CLA} = 50,29 \text{ \% (m/m)}$.

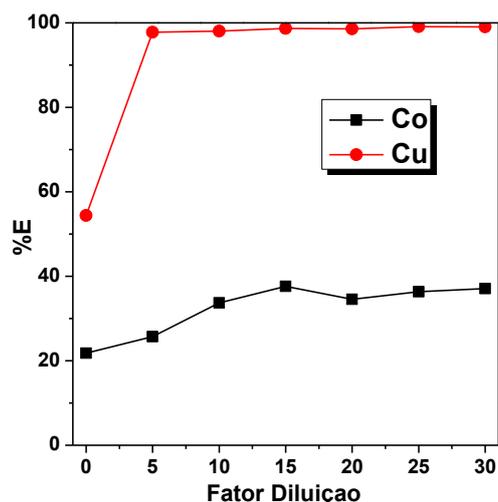


Figura 24. Efeito da diluição do licor na extração de Cu(II) e Co(II) provenientes baterias íon-Li em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH=6,00 em presença de PAN 3 mmol kg⁻¹, CLA = 50,29% (m/m)

A partir da análise do gráfico apresentado pela Figura 24, nota-se que para fatores de diluição a partir de 5, a %E do íon Cu(II) foi maior que 97%, enquanto a %E do Co(II) variou entre 25% e 37%. Além disso, foram obtidos fator de separação ($S_{Cu/Co}$) variando entre 97,3 e 193,9 para a faixa estudada.

Visando a aplicação da metodologia em larga escala, na etapa de extração líquido-líquido de uma planta hidrometalúrgica, é essencial que se utilize a maior quantidade possível do licor (menores fatores de diluição), o que irá requerer um menor volume de reatores e, por conseguinte, um melhor aproveitamento do espaço físico. E, por fim, diminuir o consumo de água durante o processo. Portanto, apesar de terem sido obtidos melhores resultados para a separação de Cu(II) e Co(II) para diluições maiores do licor em SAB, optou-se por se trabalhar com um fator de diluição igual a 5, em que foi obtido $S_{Cu/Co} = 126,3$. Esta escolha estabelece um compromisso entre eficiência de separação e menor diluição possível do licor.

É importante ressaltar que em uma planta de recuperação hidrometalúrgica, mesmo que se opere em uma condição de diluição que não apresente uma eficiência de

recuperação ótima, isto é solucionado empregando diversas etapas de extração (extrações sucessivas), estratégia esta também utilizada neste trabalho.

4.3.4. Extrações Sucessivas

Após a definição das condições ótimas de trabalho, o licor diluído foi submetido a uma série de extrações sucessivas. O procedimento foi executado conforme descrito no item 3.4.5 e tinha como finalidade aumentar a eficiência de separação (S) entre cobre e cobalto. A Figura 25 apresenta os fatores de separação obtidos para a extração de Cu(II) e Co(II) em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH=6,00 na presença de PAN, em função do número de etapas de extrações, as quais totalizaram 5 etapas.

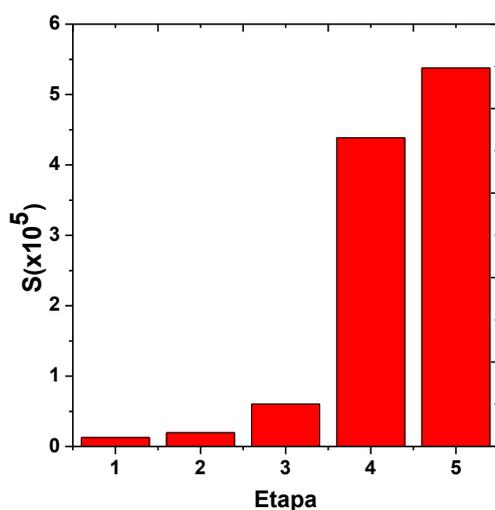


Figura 25. Recuperação de Cu(II) e Co(II) a partir de lixiviado de bateria diluído 5 vezes íon-Li em SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O em pH=6,0 e CLA = 50,29% empregando etapas de extrações sucessivas

No primeiro estágio de extração foi obtido $S_{Cu/Co}=126,3$; a partir da segunda etapa a separação apresentou um aumento significativo, obtendo $S_{Cu/Co}=2,0 \times 10^4$. Após a quinta etapa de extração foi possível obter $S_{Cu/Co}=5,4 \times 10^5$.

A ordem de grandeza dos valores de S obtidos mostra que o SAB possui alto potencial para a recuperação seletiva de cobalto e cobre em uma possível rota

hidrometalúrgica, haja vista que, de acordo com a literatura [64] valores de S superiores à 10^3 são considerados satisfatórios, de acordo com o processo estudado.

4.3.5. *Stripping* (Reextração ácida) do Cu^{2+} em SAB

Na última parte deste trabalho foram realizados ensaios de reextração ácida (*stripping*) de cobre para uma nova fase inferior de SAB (isenta de licor), visando desfazer a ligação do complexo Cu-PAN, conforme descrito no item 3.4.6. A etapa de *stripping* é essencial no estágio de extração líquido-líquido da planta hidrometalúrgica, uma vez que disponibiliza o íon metálico em solução aquosa possibilitando a eletrodeposição do material metálico. Para tanto, foi empregado ácido nítrico em diferentes concentrações [64].

A Figura 26 apresenta a porcentagem de *stripping* (%S) de Cu(II) em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O em função da concentração de HNO_3 no sistema (variando de 0 a 0,33 mol L^{-1}).

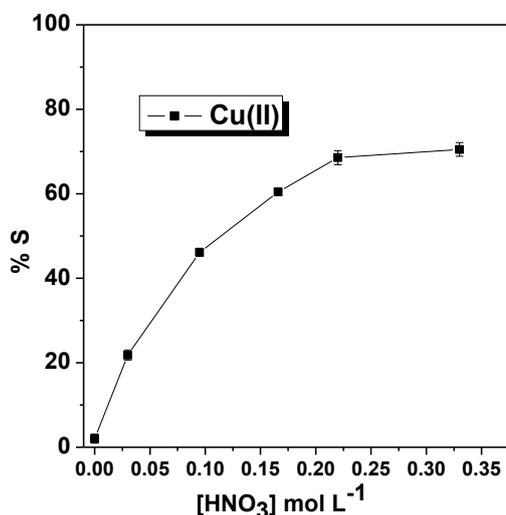


Figura 26. Reextração ácida de Cu(II) em SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O , CLA=50,29%, em função da concentração de HNO_3 no sistema.

Os resultados indicam que, após apenas uma etapa de reextração foi obtida %S = 70,5% sob concentração de HNO_3 igual a $0,33 \text{ mol L}^{-1}$. É importante ressaltar que da mesma forma que na etapa de extração sucessiva, durante o *stripping* é possível empregar mais de uma etapa de extração para aumentar a eficiência de reextração do método. Por exemplo, assumindo que o SAB apresente a mesma %S em possíveis etapas seguintes de reextração, se forem realizadas um total de 3 etapas, pode-se estimar um %S total de aproximadamente 95%. Este cálculo é bastante subestimado, haja vista que à medida que o cobre é removido da FS do SAB e, empregando a mesma concentração de ácido, existe uma quantidade menor de complexo Cu-PAN, cuja ligação deve ser desfeita.

5. Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvido um novo método hidrometalúrgico ambientalmente seguro empregando Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB), para a separação seletiva de cobre e cobalto provenientes de baterias íon-lítio descartadas.

Na etapa de otimização foram investigadas a natureza e concentração de três agentes extratores hidrofóbicos (PAN, 1N2N e Cyanex 272). Os estudos mostraram que o PAN foi o extratante mais eficiente para a extração de Cu(II), com %E = 95%. O íon Co(II) concentrou-se na fase inferior (%E < 36%). Tais resultados corroboram com o objetivo de separação seletiva de Cu(II) e Co(II). Além disso, foram investigadas variáveis como pH do meio (1,00; 6,00 2 11,00), eletrólito formador do SAB (Na_2SO_4 e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), comprimento da linha de amarração e massas das fases do sistema. A análise dos resultados mostrou que o SAB L64 + Na_2SO_4 + H_2O em pH=6,00, massas de fase equivalentes e CLA = 50,29% apresentou as melhores condições para a recuperação seletiva de Cu(II) e Co(II), com $S_{\text{Cu/Co}} = 321,62$.

A metodologia foi aplicada em amostras reais de licor baterias íon-lítio, após lixiviação com água régia e remoção de alumínio via precipitação, utilizando NH_4OH . Definiu-se que com um fator diluição igual a 5 é possível separar Cu(II) e Co(II) de forma seletiva ($S_{\text{Cu/Co}}=126,3$), otimizando o consumo de água e o volume de reatores, caso o método seja aplicado em larga escala.

Na etapa de extrações sucessivas, após cinco estágios, foi possível obter $S_{\text{Cu/Co}} = 5,4 \times 10^5$. Este resultado evidencia a eficiência do método e o potencial para aplicação em larga. Por fim, foram feitos estudos de reextração ácida (*stripping*) para a recuperação de cobre na forma livre e posterior eletrodeposição. Em apenas uma etapa foi alcançada %S = 70,5%.

A metodologia empregando SAB é eficiente e dentro dos princípios da Química Verde, por empregar reagentes biodegradáveis e com possibilidade de reutilização. Além disso, existe um grande potencial para a substituição da etapa de extração líquido-líquido nos processos hidrometalúrgico tradicionais. Contudo, são necessários estudos posteriores para consolidação deste novo processo, sobretudo avaliando a recuperação a partir de outras matrizes de lixo eletrônico e a aplicação em larga escala.

6. Referências

- [1] Anatel, Agencia Nacional de Telecomunicações. <http://www.anatel.gov.br>, *acessado em Junho de 2015*.
- [2] US Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov>, *acessado em Junho de 2015*.
- [3] B.H. Robinson. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 408 (2009) 183-191.
- [4] I.C. Nnorom, O. Osibanjo. Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations, and their poor applications in the developing countries. *Resources Conservation and Recycling*, 52 (2008) 843-858.
- [5] J. Dewulf, G. Van der Vorst, K. Denturck, H. Van Langenhove, W. Ghyoot, J. Tytgat, K. Vandeputte. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. *Resources Conservation and Recycling*, 54 (2010) 229-234.
- [6] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 228-256.
- [7] C.K. Dyer, Fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 31-34.
- [8] S. Al-Thyabat, T. Nakamura, E. Shibata, A. Iizuka. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Minerals Engineering*, 45 (2013) 4-17.
- [9] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 207 (2012) 173-182.
- [10] E. Gratz, Q.N. Sa, D. Apelian, Y. Wang, A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 262 (2014) 255-262.
- [11] London Metal Exchange. <https://www.lme.com>, *acessado em Junho de 2015*.
- [12] B. Scrosati, J. Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [13] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 512-527.
- [14] Environment, European Commission. <http://www.ec.europa.eu/environment>, *acessado em Maio de 2015*.
- [15] Conama, Conselho Nacional do Meio Ambiente. <http://www.mma.gov.br/conama/>, *acessado em Abril de 2015*.

- [16] J. Li, P. Shi, Z. Wang, Y. Chen, C.-C. Chang. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. *Chemosphere*, 77 (2009) 1132-1136.
- [17] L.R.S. Veloso, L. Rodrigues, D.A. Ferreira, F.S. Magalhaes, M.B. Mansur. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 152 (2005) 295-302.
- [18] M.E. Schweers, J.C. Onuska, R.K. Hanewald. A pyrometallurgical process for recycling cadmium containing batteries. HMC-SOUTH '92, Anais, (1992) 333-335.
- [19] T. Anulf, SAB NIFE recycling concept for nickel-cadmium batteries – an industrialized and environmentally safe process, in: 6th International Cadmium Conference. Anais, Cadmium Association UK, 1990, pp. 161-163.
- [20] Inmetco, The International Metals Reclamation Company. <http://www.inmetco.com/>, *acessado em Maio de 2015*.
- [21] Accurec, Recycling GMBH. <http://www.accurec.de/treatment-and-recyclingin>, *acesso em Abril de 2015*.
- [22] D.A. Ferreira, L.M. Zimmer Prados, D. Majuste, M.B. Mansur. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 238-246.
- [23] G. Dorella, M.B. Mansur. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 210-215.
- [24] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, S.M. Shin. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 100 (2010) 168-171.
- [25] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco, L. Toro. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources*, 206 (2012) 393-401.
- [26] International Copper Study Group. <http://www.icsg.org/>, *acessado em Maio de 2015*.
- [27] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 893-919.
- [28] L.R. de Lemos, R.A. Campos, G.D. Rodrigues, L.H. Mendes da Silva, M.C. Hespanhol da Silva, Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems, *Separation and Purification Technology*, 115 (2013) 107-113.
- [29] U.S. Geological Survey. <http://www.usgs.gov/>, *acessado em Abril de 2015*.

- [30] Cobalt Market Overview. <http://www.mmta.co.uk/cobalt-market-overview>, acessado em Abril de 2015.
- [31] P. Anastas, N. Eghbali. Green Chemistry: Principles and Practice. Chemical Society Reviews, 39 (2010) 301-312.
- [32] S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia. Green Analytical Chemistry, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 27 (2008) 497-511.
- [33] M.d.C. Hespanhol da Silva, L.H. Mendes da Silva, F.J. Paggioli, J.S. Reis Coimbra, L.A. Minim. Aqueous two-phase systems: An efficient alternative for extraction of ions. Quimica Nova, 29 (2006) 1332-1339.
- [34] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, P.d.R. Patricio, L.H. Mendes da Silva, M.d.C.H. da Silva. Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol. Journal of Hazardous Materials, 192 (2011) 292-298.
- [35] S.S. Niphadkar, M.D. Vetal, V.K. Rathod. Purification and Characterization of Polyphenol Oxidase From Waste Potato Peel by Aqueous Two-Phase Extraction. Preparative Biochemistry & Biotechnology, 45 (2015) 632-649.
- [36] L.H.M. Silva, W. Loh. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. Química Nova, 29 (2006) 1345-1351.
- [37] P. Albertsson. Chromatography and partition of cells fragments. Nature, 177 (1956) 771.
- [38] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H. Mendes da Silva, M.C. Hespanhol da Silva. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. Journal of Chromatography A, 1279 (2013) 13-19.
- [39] G.D. Rodrigues, L.R. de Lemos, L.H. Mendes da Silva, M.d.C. Hespanhol da Silva, L.A. Minim, J.S. dos Reis Coimbra. A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system. Talanta, 80 (2010) 1139-1144.
- [40] M.W. Beijerinck. Ueber eine eigentümlichkeit der löslichen stärke. Zbl. Bakt. II Natur., 627 (1896) 697-699.
- [41] M.W. Beijerinck. Ueber Emulsionsbildung beider vermischung wässeriger lösungen gewisser gelatinrender kolloide. Kolloid Z. Z. Polym., 7 (1910) 16-20.
- [42] W. Ostwald, R.H. Hertel. Kolloidchesche reaktionen zwischen solen von Eiweißkörpern und polymeren kohlehydraten. Kolloid Z. Z. Polym., 47 (1929) 258-268.
- [43] A. Dobry, F. Boyer-kawenoki. Phase separation in polymer solution. Journal of Polymer Sci., 2 (1947) 90.

- [44] T.I. Zvarova, V.M. Shkinev, G.A. Vorobeva, B.Y. Spivakov, Y.A. Zolotov, Liquid-liquid Extraction in the absence of usual organic solvents - application of two-phase aqueous systems based on water soluble polymer. *Mikrochimica Acta*, 3 (1984) 449-458.
- [45] G.D. Rodrigues, M.d.C.H.d. Silva, L.H.M.d. Silva, L.d.S. Teixeira, V.M.d. Andrade. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15) K. *Journal of Chemical Engineer*, 54, (2009), 1894-1898.
- [46] L.H. Mendes da Silva, M.d.C. Hespanhol da Silva, J. Amin Junior, J.P. Martins, J.S. dos Reis Coimbra, L.A. Minim. Hydrophobic effect on the partitioning of $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts. *Separation and Purification Technology*, 60 (2008) 103-112.
- [47] B.Y. Zaslavsky. Use of the aqueous two-phase partition technique for characterization and quality control of recombinant proteins. *Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ions*, (1995) 177-183.
- [48] J.M. de Alvarenga, R.A. Fideles, M.V. da Silva, G.F. Murari, J.G. Taylor, L.R. de Lemos, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilibria*, 391 (2015) 1-8.
- [49] G.D. Rodrigues. Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para a determinação e separação de metais. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- [50] N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). *Green Chemistry*, 9 (2007) 177-183.
- [51] IUPAC Gold Book. <http://goldbook.iupac.org/>, *acessado em Abril de 2015*.
- [52] L. Caseli, T.M. Nobre, D.A.K. Silva, W. Loh, M.E.D. Zaniquelli. Flexibility of the triblock copolymers modulating their penetration and expulsion mechanism in Langmuir monolayers of dihexadecyl phosphoric acid. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 22 (2001) 309-321.
- [53] G. Riess, Micellization of block copolymers, *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 1107-1170.
- [54] P. Alexandridis, T.A. Hatton. Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) block-copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces - Thermodynamics, structure, dynamics and modeling. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 96 (1995) 1-46.

- [55] R.B. Ruy, Extração dos íons Cu(II), Cd(II), Fe(III) utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e o sal Li₂SO₄. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- [56] P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, T.A. Hatton. Micellization of poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions - thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules*, 27 (1994) 2414-2425.
- [57] G.M. Mao, S. Sukumaran, G. Beaucage, M.L. Saboungi, P. Thiyagarajan. PEO-PPO-PEO block copolymer micelles in aqueous electrolyte solutions: Effect of carbonate anions and temperature on the micellar structure and interaction. *Macromolecules*, 34 (2001) 552-558.
- [58] G.D. Rodrigues, M.d.C. Hespanhol da Silva, L.H. Mendes da Silva, F.J. Paggioli, L.A. Minim, J.S. dos Reis Coimbra. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 687-693.
- [59] J. Huddleston, J.C. Abelaira, R.D. Wang, A. Lyddiatt. Protein partition between the different phases comprising poly(ethylene glycol)-salt aqueous two-phase systems, hydrophobic interaction chromatography and precipitation: A generic description in terms of salting-out effects. *Journal of Chromatography B-Biomedical Applications*, 680 (1996) 31-41.
- [60] M.L. Moody, H.D. Willauer, S.T. Griffin, J.G. Huddleston, R.D. Rogers. Solvent property characterization of poly(ethylene glycol)/dextran aqueous biphasic systems using the free energy of transfer of a methylene group and a linear solvation energy relationship. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 3749-3760.
- [61] M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura. Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol-sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions. *Analytica Chimica Acta*, 427 (2001) 293-300.
- [62] V.G. Lacerda, A.B. Mageste, I.J. Boggione Santos, L.H. Mendes da Silva, M.d.C. Hespanhol da Silva. Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *Journal of Power Sources*, 193 (2009) 908-913.
- [63] P.d.R. Patricio, M.C. Mesquita, L.H. Mendes da Silva, M.C. Hespanhol da Silva. Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach. *Journal of Hazardous Materials*, 193 (2011) 311-318.
- [64] L.R. de Lemos, I.J. Boggione Santos, G.D. Rodrigues, L.H. Mendes da Silva, M.C. Hespanhol da Silva. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials*, 237 (2012) 209-214.

- [65] V.M. de Andrade, G.D. Rodrigues, R.M. Maduro de Carvalho, L.H. Mendes da Silva, M.C. Hespanhol da Silva. Aqueous two-phase systems of copolymer L64 plus organic salt plus water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 9-15.
- [66] J.P. Martins, M.C. Hespanhol da Silva, L.H. Mendes da Silva, T.D. Arrighi Senra, G.M. Dias Ferreira, J.S. dos Reis Coimbra, L.A. Minim. Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer F68, Poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide), with Sulfate Salts. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55 (2010) 1618-1622.
- [67] M.d.C. Hespanhol da Silva, L.H. Mendes da Silva, J. Amim Junior, R.O. Guimaraes, J.P. Martins. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51 (2006) 2260-2264.
- [68] G.D. Rodrigues, M.d.C. Hespanhol da Silva, L.H. Mendes da Silva, L.d.S. Teixeira, V.M. de Andrade, Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15) K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54 (2009) 1894-1898.
- [69] L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, First Edition ed., Burlington House, London, 1971.
- [70] L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, First Edition ed., Book Company, New York, 1963.
- [71] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª Edição ed., Thomson Learning Ltda, 2006.

Anexo I

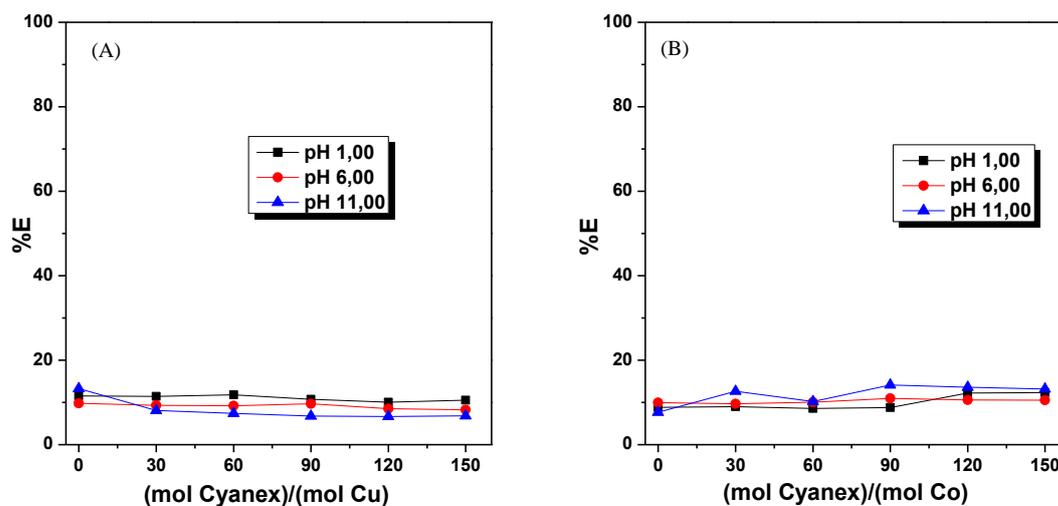


Figura AI 1. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu²⁺(A) e Co²⁺ (B) na presença do agente extrator Cyanex utilizando SAB L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 41,83% (m/m))

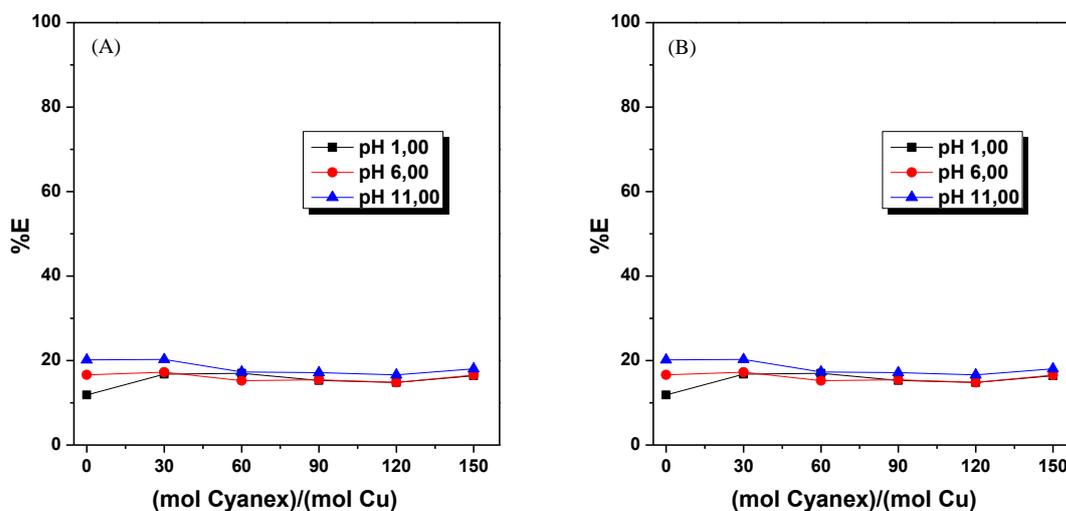


Figura AI 2. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu²⁺(A) e Co²⁺ (B) na presença do agente extrator Cyanex utilizando SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 42,56% (m/m))

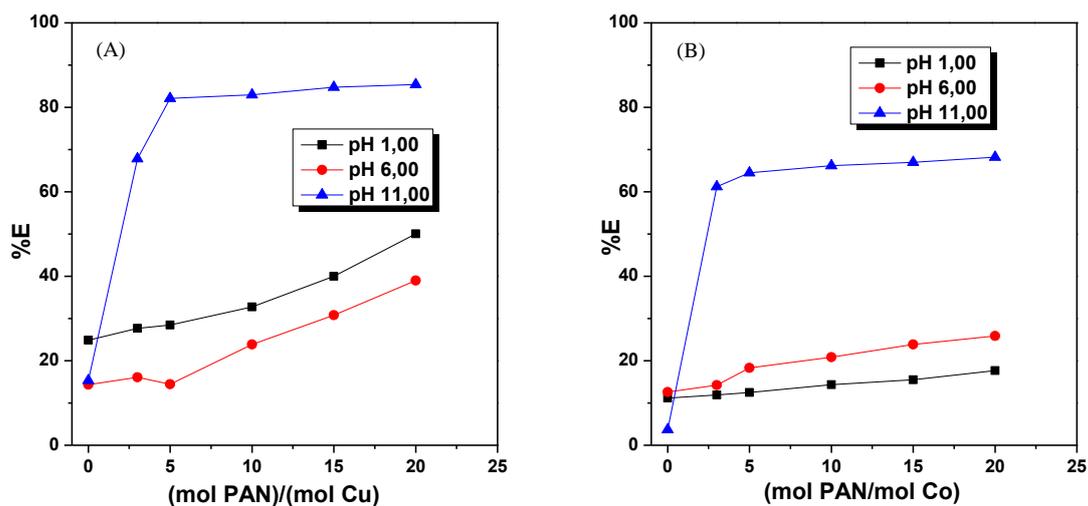


Figura AI 3. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Cu²⁺(A) e Co²⁺ (B) na presença do agente extrator PAN utilizando SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 42,56% (m/m))

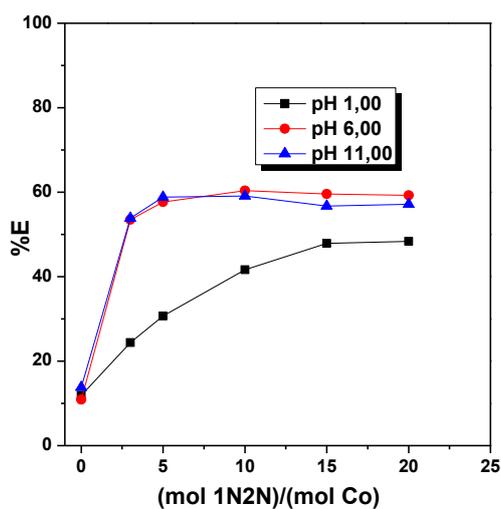


Figura AI 4. Influência do pH do meio reacional sobre a extração de Co²⁺ na presença do agente extrator 1N2N utilizando SAB L64 + Na₃C₆H₅O₇ + H₂O (CLA = 42,56% (m/m))